

N° D'ORDRE
57

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

André TROESCH

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION
ACTIVÉE DE L'HYDROGÈNE ET DU MÉTHANE PAR UN CATA-
LYSEUR DE LA SYNTHÈSE FISCHER ET DE SES EFFETS DISSO-
CIANTS SUR LE MÉTHANE.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Janvier 1952 devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE	Président.
R. PARIS	} Examineurs.
J. COLONGE	

1952.

N° D'ORDRE
57

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

André TROESCH

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION
ACTIVÉE DE L'HYDROGÈNE ET DU MÉTHANE PAR UN CATA-
LYSEUR DE LA SYNTHÈSE FISCHER ET DE SES EFFETS DISSO-
CIANTS SUR LE MÉTHANE.

DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Janvier 1952 devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE	Président.
R. PARIS	} Examineurs.
J. COLONGE	



Doyen

M. DOUIN, OLH, CG, OI .

Assesseur

M. EYRAUD, OI, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, OLH, CG, OI, + , MR

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, Comm. LH, OI.

DULAC, ChLH, OI

VANEY, ChLH, OI, + .

MEUNIER, OLH, OI.

MM. SIRE, ChLH, OI, + .

FORMAGEOT, ChLH, OI .

LOCQUIN, ChLH, OI .

DE LARAMBERGUE, OA.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, OLH, OI, + , MR, Minéralogie.

DOUIN, OLH, CG, OI, Botanique

DEJARDIN, OLH, OI, Physique

SOLLAUD, OI, Zoologie

THIBAUD, OI, Physique expérimentale

EYRAUD, OI, Calcul différentiel et intégral

THORAL, OA Géologie

DOUVRE, OI, Chimie organique

CORDIER, MM, MM, CMA, Physiologie

PRETTRE, ChLH, OI, Chimie industrielle

KÜHNER, OA, Botanique

COURTY, OA, Chimie-Physique

MALECOT, Mécanique Rationnelle

PARIS, Chimie minérale

AUMERAS, OI, Chimie

BERNARD, OA, Physique

VIRET, OI, Géologie

COLONGE, OA, Chimie

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER P., Chimie biologique

GILLES, Botanique

MOUSSA, Physique

M^{me} CHAIX, Chimie biologique

M. WAUTIER, Zoologie

MM. JANIN, Physique

BRACONNIER, Mathématiques

NIGON, Zoologie

MENTHER, Chimie biologique

CUEILLERON, Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, OI, Astronomie et Physique supérieure

STRIFFLING, Météorologie

PELLETIER, Géologie

M^{me} FLASSON, Zoologie

MM. GARRIGUES, Botanique

MESNARD, Physique

PENNANEAC'H, Mathématiques

MM. GAUTHIER J. , Chimie

MAZENOT, Géologie

GAUTHIER H. , Géologie

MURET, Botanique

FLASSON, Zoologie

TRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX, OI.

A MON MAITRE, MONSIEUR MARCEL PRETTE

Professeur à l'Université de LYON

Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de LYON

Hommage de respectueuse reconnaissance

A VALEN

Témoignage de profonde affection

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de chimie industrielle de l'Université de LYON.

Que Monsieur le Professeur Prettre trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour tous ses conseils et encouragements qu'il n'a cessé de nous procurer pour mener à bien ces travaux.

Notre gratitude va spécialement à Monsieur Moreau, Directeur Général de l'Office National Industriel de l'Azote et à Monsieur Patry, Directeur des recherches de cette usine. C'est grâce à leur appui et aux subventions données au laboratoire que ce travail a pu être réalisé.

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ADSORPTION
ACTIVEE DE L'HYDROGENE ET DU METHANE
PAR UN CATALYSEUR DE LA SYNTHSE FISCHER
ET DE SES EFFETS DISSOCIANTS SUR LE
METHANE.

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, on constate un développement prodigieux d'installations industrielles les plus diverses où intervient l'interface solide-gaz. Les réactions et les synthèses, qu'elles soient effectuées sur masse de contact fixe ou fluide sont de plus en plus nombreuses et les phénomènes si complexes qui se passent à l'interface des grains de catalyseur et des gaz réactifs ou produits de la réaction revêtent en conséquence une importance primordiale. D'autre part, grâce au pouvoir adsorbant de certaines masses poreuses, il a été possible de construire des installations appropriées pour concentrer sélectivement certains constituants très dilués dans un mélange gazeux industriel, de récupérer des solvants volatils, de purifier des gaz de synthèse en éliminant les impuretés et même d'effectuer de véritables fractionnements de mélanges gazeux. Tous ces procédés exigent au préalable une étude approfondie des phénomènes qui se passent à l'interface solide-gaz.

Mais tous les chercheurs se heurtent immédiatement à d'énormes difficultés. En effet, jusqu'à présent il n'existe aucune méthode d'observation directe des phénomènes qui ont lieu à cette interface. Les rayons X peuvent donner quelques indications sur les transformations du solide lors de la présence des gaz, mais ne donnent aucune indication sur la liaison existant entre le gaz et le solide. De même, des diagrammes thermiques ou thermomagnétiques permettent d'étudier des changements de structure du solide, mais ne fournissent aucune donnée sur le phénomène lui-même. Les principales méthodes sont celles qui mesurent :

- 1) la chaleur se dégageant lorsqu'un gaz arrive au contact d'un solide.
- 2) la quantité de gaz qui disparaît au moment où celui-ci se trouve en présence d'un solide.

De la première méthode, on peut déduire par calorimétrie des chaleurs d'absorption ou d'adsorption, parfois même de dissolution ou de formation de complexes, mais sans pouvoir bien distinguer entre ces différents phénomènes.

La deuxième méthode permet la mesure des quantités de gaz absorbé ou adsorbé à la surface, de connaître les lois qui régissent les équilibres et les vitesses et d'en déduire les chaleurs et énergies correspondantes.

Une autre difficulté d'étude provient du gaz lui-même. En effet, presque tous les gaz donnent avec le solide même des réactions chimiques, et les expériences, après une première absorption des gaz, sont en général irreproductibles sur le même solide. Toutes ces raisons nous ont conduits à adopter pour nos travaux :

- 1) la technique des faibles pressions. En effet, la plupart des auteurs ont travaillé avec l'ensemble de la surface solide. Cet ensemble, comme nous le verrons, est inégal, et dans son action adsorbante, et dans son action catalytique; il est donc préférable de ne s'adresser qu'aux parties les plus actives et par conséquent aux fractions qui se trouvent recouvertes aux faibles pressions.
- 2) Si l'étude de l'hydrogène est intéressante, il semble que dans les réactions catalytiques, les autres gaz interviennent également pour déterminer les vitesses de réaction. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié le méthane à côté de l'hydrogène.
- 3) Enfin, une dernière caractéristique de notre technique est celle de l'analyse de la phase gazeuse à chaque instant de l'évolution du phénomène. Comme il nous est impossible d'observer ce qui se passe à l'interface, cette analyse permet par voie indirecte d'émettre au moins quelques hypothèses en ce qui concerne la phase adsorbée.

Dans ce mémoire, la première partie est consacrée à une brève description des appareils utilisés et du mode opératoire employé.

Dans une deuxième partie, nous avons exposé les résultats concernant l'adsorption activée de l'hydrogène et du méthane. Dans le chapitre I, nous avons passé rapidement en revue les résultats obtenus dans ce domaine en indiquant les problèmes qui sont à résoudre. Pour interpréter nos résultats, il nous a fallu d'abord définir les équations cinétiques d'adsorption à volume constant et de désorption à pression constante à partir de l'équation de Langmuir (chapitre II) . Dans le chapitre III, ces équations ont été appliquées : les résultats fournissent un certain nombre d'indications sur les différents problèmes évoqués dans le chapitre I.

La troisième partie est consacrée à l'étude de la dissociation du méthane en présence d'une masse de contact. En effet, dans le cas de l'hydrogène, seul le processus d'adsorption intervient, mais dans le cas du méthane à côté de ce processus, il en existe d'autres dus à la réaction de dissociation; précisément, c'est cette étude comme nous le verrons, qui permettra grâce à notre technique de faible pression et d'analyse de la phase gazeuse d'élucider le mécanisme propre, et de l'adsorption et de la dissociation du méthane à la surface du catalyseur. Dans le chapitre I, sont comparés les résultats concernant l'équilibre de la dissociation obtenue en l'absence et en présence d'un catalyseur; dans le chapitre II, les compositions des phases gazeuses et adsorbées à l'équilibre sont définies, enfin la cinétique de cette réaction est étudiée dans le chapitre III.

Première Partie

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'appareil utilisé est le type classique des appareils d'adsorption pour de telles études⁽¹⁾ cependant en raison de la technique des faibles pressions et de l'analyse de la phase gazeuse, il comporte certaines particularités. Il est formé de quatre parties distinctes : le système d'adsorption, celui de désorption, la récupération des gaz et l'analyse par conductibilité thermique.

La figure I donne un schéma simplifié avec la place et les connexions respectives des différentes parties de l'appareil. L'ensemble est supporté par une armature en fer rond fixée à une table basse; cette disposition rend ainsi accessible très aisément tous les organes de l'appareil.

- A Four
B Ampoule de Catalyse
C Jauge Pirani
D Manomètre
E Pompe à Vapeur de Mercure
F Vers La Pompe à Palettes
G Enceinte de Récupération des Gaz Désorbés
H Jauge de McLeod

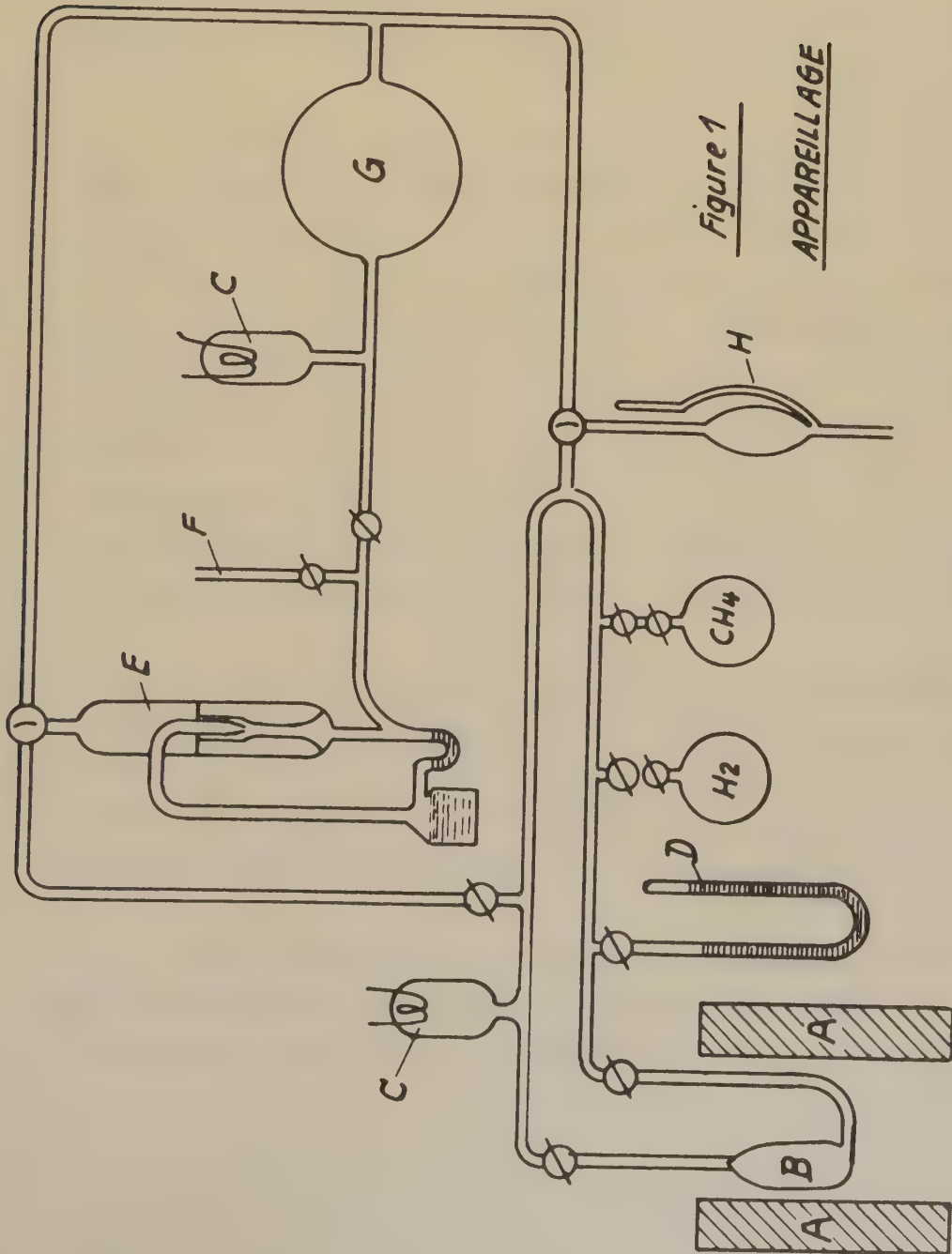


Figure 1

APPAREILLAGE

Le système d'adsorption proprement dit comprend une ampoule d'adsorption B d'une contenance de 25 cm^3 environ, deux ballons de 250 cm^3 environ contenant l'un de l'hydrogène, l'autre du méthane, un manomètre D, une jauge MacLeod G pour la mesure des pressions et une jauge Pirani C pour l'analyse des gaz. Ces différents accessoires sont reliés à un circuit fermé en tube capillaire aboutissant aux deux extrémités de l'ampoule d'adsorption.

Celle-ci possède de plus une tubulure latérale pour l'introduction du catalyseur. A chaque changement de masse de contact, cette tubulure est soigneusement soudée.

L'ampoule peut être à volonté, soit plongée dans un vase Dewar contenant un mélange réfrigérant approprié dont la température est constante et déterminée, soit logée à l'intérieur d'un four chauffé électriquement. La température de ce dernier peut être maintenue constante par l'intermédiaire d'un régulateur de température Chenavard et d'un relais électrique. L'ampoule d'adsorption contient un petit renforcement dans lequel vient se loger un couple thermo-électrique. On lit la tension aux extrémités du couple au moyen d'un potentiomètre MECI; il est possible de connaître ainsi à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ près la température du four. Le système de chauffage permet de maintenir constante la température de l'ampoule d'adsorption à $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Le manomètre est composé d'un tube en U rempli de mercure; un système de burette de compensation permet de maintenir à la même hauteur le niveau du mercure en contact avec le système d'adsorption lorsque la pression varie. La lecture des pressions de 40 - 800 mm, est faite avec un cathétomètre qui donne le dixième de millimètre.

Aux pressions inférieures à 40 mm, on emploie une jauge MacLeod. La mesure est faite en comprimant le volume de gaz de la jauge dans un rapport de volume déterminé. En absence de vapeur

d'eau et de gaz qui se condensent à la compression comme le gaz carbonique, les indications obtenues sont précises et permettent d'atteindre moins de 1.10^{-3} mm/Hg.

Pour les expériences cinétiques, de nombreuses mesures de pression sont nécessaires. Avec une certaine habileté, la précision des lectures ne se trouve ramenée qu'à $\pm 1.10^{-3}$ mm/Hg, ce qui est suffisant pour les essais effectués.

Les deux réservoirs d'hydrogène et de méthane ont deux robinets séparés par un tube capillaire. Il est possible ainsi d'injecter dans le circuit de très petites quantités de gaz et d'obtenir ainsi de faibles pressions.

Le système de désorption comprend la pompe à diffusion de mercure E, un ballon G servant d'enceinte de récupération des gaz désorbés, une jauge Pirani C pour l'analyse des gaz désorbés et une dérivation F qui permet soit d'évacuer complètement l'appareil par un système pompe à diffusion et pompe à palette donnant un vide préliminaire de 0,1 mm/Hg, soit de récupérer les gaz par la trompe à chute de mercure.

La pompe à diffusion de mercure donne un vide en amont de moins de 10^{-3} mm/Hg pour une pression maxima en aval de 15 mm/Hg. Elle est munie d'un manomètre à contact qui grâce à un relais coupe en cas de rupture d'une canalisation de vide, le circuit électrique de chauffage. Un manomètre à eau déclenche le même dispositif lorsque la circulation d'eau dans la jaquette thermo-statique est insuffisante.

Grâce à un robinet à trois voies, la jauge MacLeod peut mesurer aussi bien les pressions du système d'adsorption que ceux du système de désorption.

Le ballon G de 5 litres peut être remplacé pour plus de

commodités par deux ballons montés en parallèles dont les contenances respectives sont de 2 à 3 litres. Grâce aux trois combinaisons possibles, on peut réaliser des pressions dans le domaine de mesure de la jauge MacLeod.

La trompe à chute de mercure forme le système de récupération des gaz qui permet de recueillir des quantités de gaz plus importantes, avec un minimum de 5 cm³. L'ensemble de la pompe qui dérive du modèle décrit par Puddington (⁶⁴) comprend les organes suivants : la pompe à vapeur de mercure E, le ou les ballons intermédiaires G déjà décrits, une trompe à chute de mercure dont le schéma est représenté sur la figure 2.

Le bouilleur de mercure I de 250 cm³ est chauffé par une résistance électrique extérieure; le niveau y est maintenu constant, grâce à une burette de compensation J. La vapeur de mercure du bouilleur arrive par l'intermédiaire de la gaine chauffante maintenue à 200°C dans un réfrigérant à boules M dans lequel elle est condensée. Les gouttelettes tombent par un orifice O dans un tube capillaire P dont le diamètre intérieur est de 3 mm vers le haut et 1 mm vers le bas. Le mercure circule dans ce capillaire et arrive dans le flacon de récupération K. Le transvasement des gaz dans une pipette ou burette se fait par le robinet capillaire à deux voies R.

La trompe à chute doit avoir un débit rapide et régulier. Il est donc nécessaire d'avoir une surface d'évaporation de mercure importante et un chauffage régulier. Son fonctionnement est le suivant : le gaz contenu dans le système d'adsorption est détendu dans le dispositif de la pompe à vapeur de mercure, dans un ou plusieurs ballons G, et dans le corps de la trompe à chute de mercure. Cette détente doit amener la pression en amont de la pompe Langmuir à 5 mm/Hg environ grâce au jeu des ballons G. La pompe à vapeur de mercure évacue alors le système d'adsorption en moins de 15 minutes

../...

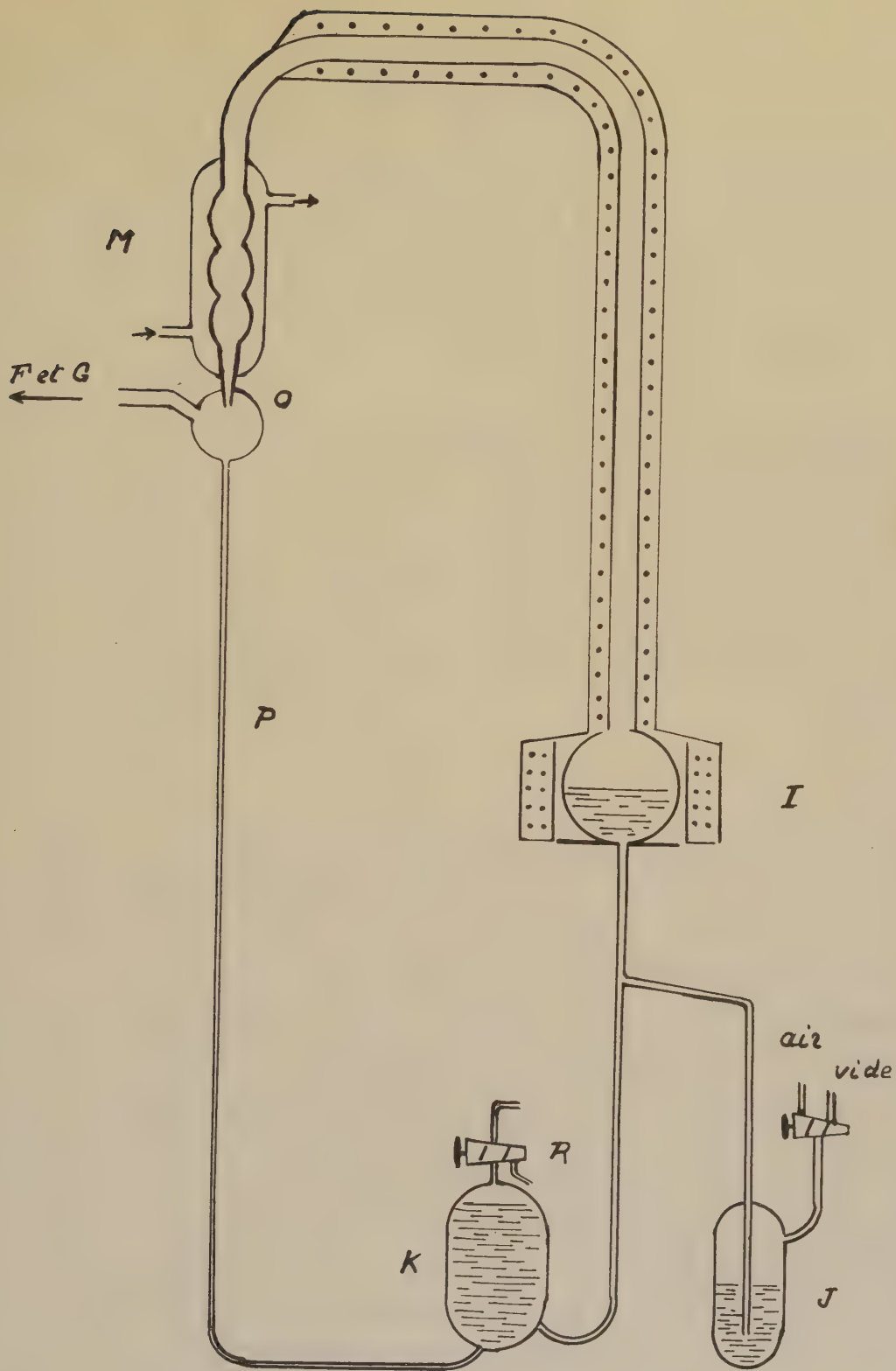


FIGURE 2

Trompe à chute de mercure

à 10^{-4} mm/Hg, mais il est nécessaire que la pression en aval reste inférieure à 15 mm/Hg, pression de désamorçage de la pompe Langmuir. Les gouttelettes de la trompe à mercure qui tombent par l'orifice O dans le capillaire P emprisonnent une certaine quantité de gaz qui est d'autant plus importante que la pression est plus élevée. La circulation du mercure entraîne ce gaz dans le flacon de récupération où il s'accumule à la partie supérieure.

La trompe à chute de mercure est un dispositif très simple qui peut remplacer dans beaucoup de cas la pompe Toepler; son fonctionnement ne nécessite aucune surveillance. C'est ainsi que 20 cm³ N.T.P. ont été récupérés en moins de deux heures avec une limite de 10^{-2} mm/Hg, en amont de la trompe. Il est possible par un jeu de connexions de limiter cet espace à la conduite qui relie la pompe à diffusion à la pompe à chute et de réduire au maximum le volume de gaz résiduel.

Les deux jauges Pirani C servent à l'analyse du mélange des gaz : hydrogène - méthane.⁽²⁾ La quantité de chaleur que perd le fil chaud de la jauge est fonction de la pression et de la nature du gaz. A cet effet, on applique une tension constante de 14 volts au moyen d'une batterie d'accus. Cette tension est mesurée après réduction par un potentiomètre Leeds et Northrup et maintenue constante grâce à un petit rhéostat d'appoint. La température du fil est alors fonction à pression constante de la conductibilité thermique du gaz environnant. Pour l'hydrogène et le méthane, ces valeurs sont très différentes et peuvent servir de mesure physique pour l'analyse du mélange H_2-CH_4 . D'autre part, la résistance du fil dépend de sa température. En insérant la jauge dans l'une des branches d'un pont de Wheatstone, le galvanomètre permet de mesurer le courant qui traverse le pont. Il est nécessaire d'effectuer un étalonnage pour chaque jauge avec des mélanges de composition H_2-CH_4 différents et connus et ceci à des pressions différentes. Il suffit ensuite, la pression étant mesurée à la jauge de MacLeod, de déterminer le

courant passant par le pont et de calculer d'après le graphique d'étalonnage la composition du gaz à la pression connue.

La reproductibilité est bonne; mais il est nécessaire de refaire des étalonnages chaque semaine; la résistance du fil varie en effet par suite d'une certaine évaporation du métal sous de faibles pressions. Il n'est pas nécessaire d'utiliser la méthode au zéro pour le pont de Wheatstone. On peut même au lieu de lire sur un galvanomètre l'intensité du courant passant par le circuit de dérivation, mesurer la tension aux bornes du pont en millivolts par l'intermédiaire d'un potentiomètre. Cette disposition facilite les lectures rapides au cours de mesures cinétiques. La précision est moins de 1 % ce qui est suffisant pour nos mesures. La figure 3 donne une série de courbes d'étalonnages pour différentes pressions.

Les isothermes d'adsorption sont faites à volume constant. Après avoir déterminé préalablement avec de l'hélium l'espace mort " du système d'adsorption (l'ampoule contenant le catalyseur réduit et désorbé compris), on introduit par l'intermédiaire d'une burette graduée et thermostatisée (qui ne figure pas sur le schéma I) un volume de gaz déterminé. On suit par des lectures successives l'évolution de la pression jusqu'à l'équilibre, c'est-à-dire, jusqu'à ce que la pression ne varie plus durant deux heures consécutives . On introduit ensuite une deuxième quantité de gaz en recommençant les mêmes opérations jusqu'à saturation du catalyseur.

Les isothermes dites " de désorption " sont obtenues de la façon suivante. Après avoir complètement saturé le catalyseur de gaz , on détend une partie de sa phase gazeuse et on laisse l'équilibre s'établir comme précédemment; puis on détend à nouveau une partie de la phase gazeuse et ainsi de suite jusqu'aux pressions les plus faibles .

Connaissant l'espace mort, la quantité de gaz introduite

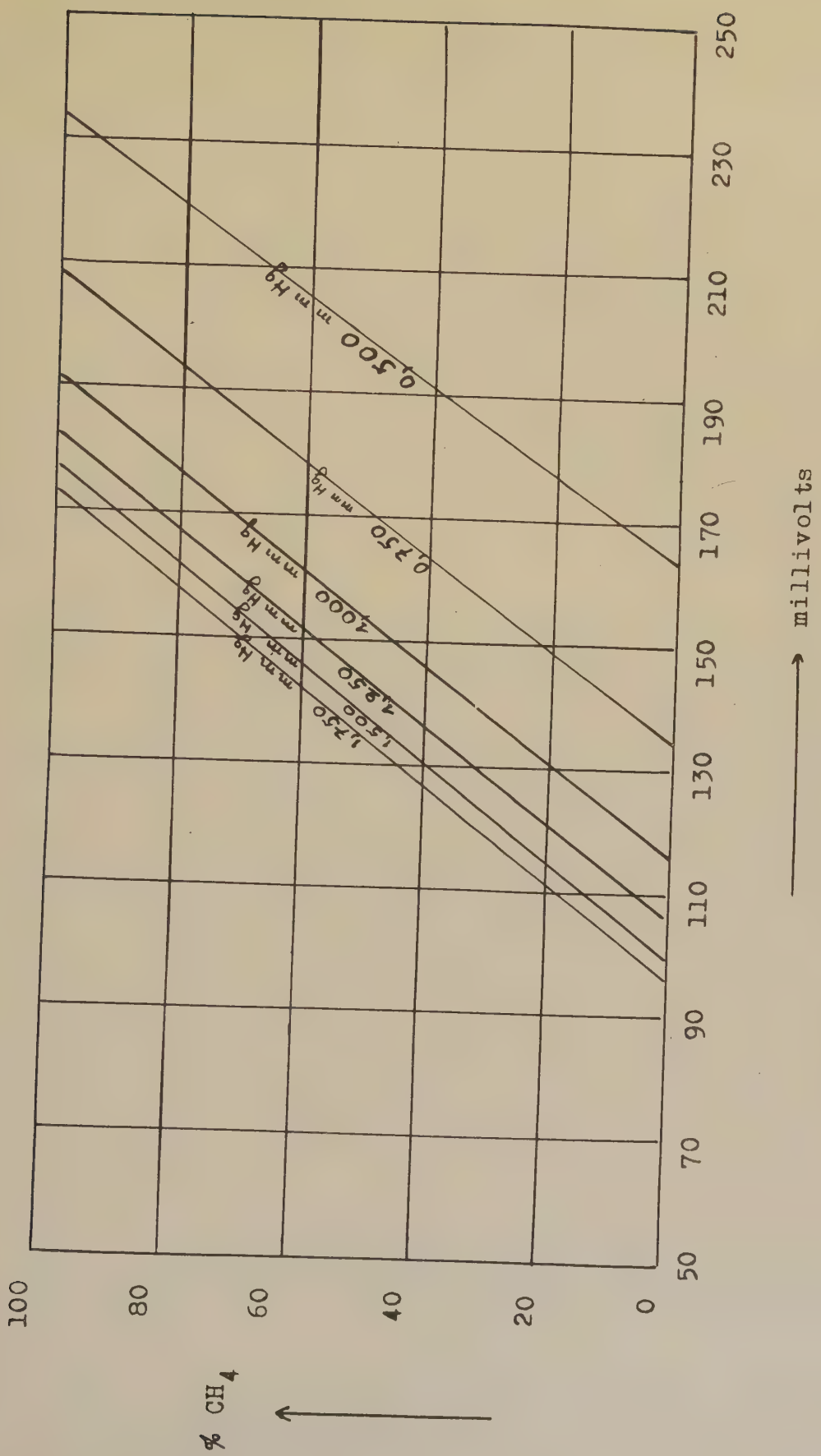


FIGURE 3

Courbes d'étalonnage pour le mélange H_2-CH_4 pour différentes pressions.

ou détendue, il est possible de calculer pour chaque pression de la phase gazeuse la quantité de gaz adsorbée correspondante.

Pour les expériences cinétiques d'adsorption, on introduit par l'intermédiaire des deux robinets des réservoirs à hydrogène et à méthane, une quantité très faible de gaz dans le système d'adsorption, l'ampoule d'adsorption étant fermée. Après détente dans l'ampoule, les lectures sont faites à la jauge de MacLeod en fonction du temps avec un chronomètre. L'adsorption est rapide au début et très lente pour les dernières fractions. Un intervalle de deux heures consécutives sans variations de pression indique que l'équilibre est atteint .

Les expériences cinétiques de désorption sont effectuées de la façon suivante. Après adsorption, on détend les gaz de la phase gazeuse au moment voulu par la pompe à diffusion E dans le ballon G complètement évacué. Immédiatement la pompe à diffusion vide le système d'adsorption complètement et maintient sur le catalyseur un vide de moins de 10^{-3} mm/Hg. Les gaz désorbés s'accumulent dans un ou plusieurs ballons G et la jauge MacLeod H. On mesure les pressions en fonction du temps en effectuant au besoin les analyses par la jauge Pirani.

Les quantités de gaz à adsorber ou à désorber sont calculées de telle façon que les pressions à mesurer restent dans les limites de mesure de la jauge MacLeod.

L'hélium à 98,2 % utilisé pour la mesure des " espaces morts " provient de l'Ohio Chemical Co ; il est purifié par passage sur du charbon actif à la température de l'azote liquide.

L'hydrogène provient d'une cellule d'électrolyse contenant une solution KOH concentrée avec des électrodes en platine et en nickel ; il est purifié sur amiante platiné à 450°C et stocké sur une eau saturée de sel avec 1% de fluorure de calcium contre le développement des microorganismes. Lors des prélèvements, le gaz est séché par passage sur une colonne d'acide sulfurique concentré,

puis sur de l'anhydride phosphorique. La technique a été déjà décrite complètement par Goepfert ⁽¹⁾ .

La fabrication de méthane est faite par hydrolyse de l'iodure de méthyl magnésium. La préparation est bien connue ⁽¹⁾ . Les vapeurs d'éther et de réactifs sont retenues par des absorbeurs à acide sulfurique et par un piège à -78°C . Le stockage et les prélèvements sont effectués de la même manière que précédemment.

Les catalyseurs utilisés dans les essais qui font l'objet de ce mémoire portent les dénominations C.I.10, C.I.39, C.I.40, C.I. 41, C.I.42. Leur composition est la même, seule leur préparation est légèrement différente (vitesse de précipitation, pH,...). Ce sont des catalyseurs au nickel, manganèse, aluminium précipités par du carbonate de potassium sur du Kieselgur dans les proportions suivantes :

Ni : Mn : Al : Kieselgur 16 : 3 : 1 : 12

Leur préparation a été décrite par Perrin et Trambouze ⁽³⁴⁾ .

Comme l'ont montré ces auteurs, le traitement thermique et réducteur a une très grande influence sur l'activité du catalyseur. Aussi est-il important d'opérer toujours dans les mêmes conditions lorsqu'on veut obtenir la reproductibilité des mesures. Le catalyseur après introduction dans l'ampoule est réduit par un courant d'hydrogène qui provient d'une bouteille; il est purifié par passage sur de l'amiante platinée à 450°C . Le débit est constant et de 4 litres par heure. Après la purge de l'appareil, la température du four est montée en 4 heures à 450°C . Cette température est maintenue pendant 8 heures. A la fin de la réduction, la désorption est contrôlée par des mesures à la jauge de MacLeod en aval de la pompe de Langmuir. Une augmentation en deux heures de moins de 10^{-3} mm/Hg dans le ballon G de 3 litres indique la fin de désorption. Dans l'étude de la dissociation du méthane, le catalyseur a été réduit à 450°C pendant 3 heures au terme d'une montée de température de deux heures et quart.

Deuxième Partie

ADSORPTION ACTIVEE

Avant d'aborder le côté expérimental, il est nécessaire de résumer sommairement l'état actuel des travaux dans le domaine de l'adsorption activée et des problèmes qui se posent dans le cadre de ce mémoire. Ensuite après avoir établi les lois cinétiques de l'adsorption et de la désorption nécessaires à cette étude, les résultats seront exposés avec leur interprétation.

../...

Chapitre 1

Etat actuel des travaux.

Lorsqu'une molécule disparaît de la phase gazeuse et entre en contact d'un corps solide, elle peut soit entrer à l'intérieur du solide - et dans ce cas, le solide absorbe le gaz, soit rester attachée à la surface du solide - et dans ce cas, le phénomène est appelé adsorption.

Mais la liaison qui existe entre la molécule adsorbée et le solide peut être plus ou moins forte. Il existe des forces d'interaction gaz-solide qui sont du type condensation, leur chaleur est faible de quelques milliers de calories comme les chaleurs de liquéfaction. Cette adsorption se nomme " adsorption physique " ou " adsorption de Van der Waals ".

Par contre, la liaison gaz-solide peut-être analogue à la liaison chimique; la chaleur nécessaire sera importante, quelques dizaines de milliers de calories, comme celle des réactions chimiques. Ce second type d'adsorption a été appelée par Taylor en 1931 " adsorption activée " ou " Chimisorption ".

Ce fut cet auteur qui différencia dès cette époque les deux types d'adsorption dont il est important de connaître les ressemblances et les différences.

Brunauer ⁽³⁾ les a caractérisées de la façon suivante :

- 1) la différence entre les forces d'interaction déjà mentionnées et par voie de conséquence la différence entre les chaleurs des deux types d'adsorption est très grande.
- 2) la spécificité du gaz adsorbé vis à vis de la masse de contact est beaucoup plus importante pour l'adsorption activée que pour l'adsorption physique.
- 3) l'adsorption type Van der Waals est très rapide; celle de l'adsorption chimique en général plus lente.

- 4) Les résultats expérimentaux ont montré que l'on peut envisager pour l'adsorption chimique une couche monomoléculaire. L'adsorption de Van der Waals au contraire est soit monomoléculaire, soit le plus souvent multimoléculaire.
- 5) En général, l'adsorption physique ne semble exister qu'aux très basses températures; par contre, l'adsorption activée est présente à toutes températures, même aux très basses où elle a été décelée pour l'hydrogène et l'oxyde de carbone en particulier. (4,5)

Cette distinction élémentaire étant faite, il y a lieu d'examiner l'importance que revêt l'adsorption activée dans les réalisations industrielles en particulier dans les techniques de récupération et de fractionnement des gaz, et dans le processus des réactions catalytiques.

L'adsorption dans le premier cas est seule en jeu. L'étude des masses adsorbantes est donc nécessaire pour en connaître leur capacité d'adsorption vis-à-vis des gaz ou vapeurs à récupérer. De plus, connaissant éventuellement leur vitesse de désorption à des températures déterminées, il est possible d'effectuer ainsi des fractionnements comme dans une colonne de distillation. Les procédés modernes de l' "hypersorption" et de "rectisorption" sont parmi ceux qui se basent sur ces données.

Dans les réactions catalytiques, l'adsorption n'est qu'une des étapes de la réaction catalytique, mais elle reste déterminante pour l'orientation de la réaction ainsi que de sa vitesse. Là encore l'étude systématique des catalyseurs est nécessaire, mais les phénomènes étant plus complexes, il est plus difficile de connaître toute l'importance des processus d'adsorption. Les installations modernes de catalyse fluide n'ont fait qu'augmenter l'intérêt pour de telles études.

Dans le cadre de ce mémoire, les problèmes de l'adsorption activée sont les suivants :

../...

La chimisorption est, comme nous venons de le voir, spécifique; nos travaux confirment ce point de vue, mais nos essais à la fois statiques et cinétiques permettront d'étendre encore plus cette notion de spécificité. Elle est une des caractéristiques principales de la surface active, c'est-à-dire, celle qui participe aux processus d'adsorption.

Mais lorsqu'on parle de surface active, il faut encore savoir si son activité est identique en tout point ? Depuis longtemps cette question a fait l'objet de nombreuses recherches ainsi que de théories les expliquant plus ou moins bien. L'équation de Langmuir n'est pas valable dans la plupart des cas pour l'ensemble de la surface active. Cette constatation a été le point de départ de la notion d'hétérogénéité de la surface active. Restait le problème, comment la mettre en évidence et comment en donner une évaluation quantitative.

Déjà durant la période de 1925 à 1930, l'étude de l'empoisonnement des catalyseurs a été le premier pas dans cette voie. Par suite du développement des techniques d'adsorption dans les laboratoires, les travaux ont été repris. Taylor ⁽⁶⁾ en donna récemment une analyse succincte.

Plusieurs techniques pour mettre en lumière cette hétérogénéité sont possibles :

- 1) les isobares, les isothermes, les isostères d'adsorption
- 2) les vitesses d'adsorption
- 3) les vitesses de désorption

Taylor et ses collaborateurs ⁽⁷⁾ ont surtout utilisé les isobares, les isostères et les vitesses d'adsorption à différentes températures et ils sont arrivés à conclure à l'existence de surfaces hétérogènes vis-à-vis des gaz étudiés.

L'examen des résultats, notamment l'étude des isothermes d'hydrogène de Frankenburg ⁽⁸⁾ a permis de donner une représentation mathématique de cette hétérogénéité. A la suite des travaux de Hasley et Taylor ⁽⁹⁾, de Zeldowitsch ⁽¹⁰⁾, de Sips ⁽¹¹⁾, de Constable ⁽¹²⁾, de Cremer et Schwab ⁽¹³⁾, de Rojinsky et Todes ⁽¹⁴⁾, il semble qu'on puisse admettre une distribution exponentielle.

Mais comme l'ont montré certains auteurs russes tels que Volkenstein ⁽¹⁵⁾ l'interprétation d'une isotherme par une distribution exponentielle ne suffit pas pour mettre en évidence l'existence d'une surface hétérogène, car une loi logarithmique d'interaction des molécules sur une surface uniforme conduit aux mêmes résultats.

Par conséquent d'autres critères sont nécessaires. Dans le cadre de nos travaux, nous avons essayé de mettre au point une nouvelle méthode pour mettre en évidence cette hétérogénéité. De plus, suivant le même principe que précédemment, la confrontation des données statiques et cinétiques donnera de plus amples renseignements pour l'hydrogène et pour le méthane.

Pour déterminer davantage le mécanisme de l'adsorption d'un gaz, il est nécessaire d'effectuer des essais en présence d'autres réactifs; c'est tout le problème de la concurrence d'adsorption dont il n'est possible d'aborder dans le cadre restreint de ce mémoire que celle du méthane en présence de carbone et d'hydrogène. Très peu d'études ⁽¹⁶⁾ ont été faites d'ailleurs à ce sujet.

Enfin, pour saisir toute l'importance de l'adsorption activée, il est nécessaire de relier ces phénomènes à l'activité catalytique en synthèse. Les travaux à ce sujet sont rares, car de grandes difficultés se présentent lorsqu'il s'agit de faire la liaison entre l'adsorption et l'activité d'un catalyseur. Nos essais ont permis malgré tout de dégager quelques idées à ce sujet.

Chapitre II

Lois cinétiques de l'adsorption activée et leur vérification.

La cinétique de l'adsorption des gaz a fait l'objet de nombreux travaux, beaucoup d'équations empiriques ont été proposées. Par contre, peu d'auteurs se sont préoccupés d'établir des équations à partir de celle de Langmuir même : Iijima (¹⁷) et Kubokawa (¹⁸) ont été les premiers à donner quelques résultats partiels. Il y a un intérêt particulier à établir pour nos essais les équations cinétiques, notamment dans les deux cas suivants :

- A) Adsorption à volume constant (^{19,20})
- B) Désorption à pression constante (²⁰)

La vérification sera faite dans le cas de l'hydrogène et du méthane.

Les bases de la théorie de l'adsorption monomoléculaire des gaz ont été établies par Langmuir en 1915 (²¹); plus tard Volmer (²²) en donna une confirmation par une méthode thermodynamique et Fowler (²³) par des calculs statiques. Pour l'établissement des équations cinétiques, il est nécessaire de reprendre le raisonnement de Langmuir.

La vitesse nette d'adsorption $\frac{dn}{dt}$ est égale à la somme algébrique de deux termes caractérisant, l'un la condensation des molécules et l'autre leur évaporation de la surface absorbante. L'équation différentielle qui décrit ce phénomène s'écrit comme suit:

$$(1) \quad \frac{dn}{dt} = K_1 p (1 - \alpha) - K_2 \alpha$$

K_1 : constante de vitesse de condensation : nombre de chocs par unité de temps et de pression pour l'ensemble de la surface active.

../...

K_2 : constante de vitesse d'évaporation : nombre de molécules qui s'évaporent dans l'unité de temps pour l'ensemble de la surface active.

p : pression de la phase gazeuse.

α : fraction de la surface active recouverte par les molécules adsorbées.

$1-\alpha$: fraction de la surface active découverte et susceptible d'adsorber les molécules de gaz.

Naturellement une telle équation tient compte d'un certain nombre de simplifications ; en particulier :

- le gaz adsorbé suit les lois d'un gaz parfait,
- une seule molécule est adsorbée par élément de surface,
- la couche adsorbée est monomoléculaire,
- les molécules adsorbées ne réagissent pas entre elles,
- la surface du catalyseur est homogène vis-à-vis du gaz adsorbé.

Dans ces conditions, il est possible d'établir les équations cinétiques : celle de l'adsorption à volume constant et celle de la désorption à pression constante.

A) Adsorption à volume constant. (¹⁹)

Lorsque les essais sont effectués à volume constant, le nombre de molécules "m" est proportionnel à la pression; on peut écrire :

$$m = \frac{pv}{RT} = ap$$

relation où "a" représente le nombre de molécules par unité de pression pour l'enceinte considérée. Le nombre de molécules qui s'adsorbent est proportionnel à la diminution de pression de la phase gazeuse :

$$n = a (p_0 - p)$$

../...

où p_0 et p sont les pressions à l'instant initial et au temps t , d'où :

$$\frac{dn}{dt} = -a \frac{dp}{dt}$$

La fraction recouverte au temps t est égale au rapport $\frac{n}{N}$, n étant le nombre de molécules adsorbées au temps t , et N le nombre de molécules adsorbées à saturation ($\alpha = 1$). En reportant les valeurs de n et de α dans l'expression (1) on obtient :

$$- \frac{N}{K_1} \cdot \frac{dp}{dt} = p^2 + p \left(\frac{N}{a} - p_0 + \frac{K_2}{K_1} \right) - \frac{K_2 p_0}{K_1}$$

A l'équilibre, $\frac{dp}{dt} = 0$, p a atteint sa pression d'équilibre p_e . On a donc la relation :

$$p_e + \frac{N}{a} - p_0 + \frac{K_2}{K_1} - \frac{K_2 p_0}{K_1 p_e} = 0$$

égalité, qui n'est d'ailleurs autre chose que celle de LANGMUIR :

$$a(p_0 - p_e) = \frac{K_1 N p_e}{K_2 + K_1 p_e} = \frac{b N p_e}{1 + b p_e} \quad \text{avec } b = \frac{K_1}{K_2}$$

En introduisant cette condition d'équilibre, l'équation différentielle s'écrit :

$$- \frac{N}{K_1} \cdot \frac{dp}{dt} = p^2 + p \left(\frac{K_2 p_0}{K_1 p_e} - p_e \right) - \frac{K_2 p_0}{K_1}$$

équation du second degré qui possède deux racines réelles dont l'une est positive (p_e) et l'autre négative ($-K_2 p_0 / K_1 p_e = -p_a$), d'où :

$$(2) \quad - \frac{dp}{dt} = \frac{K_1}{N} (p - p_e) (p + p_a)$$

../...

Cette équation exprime une loi cinétique du second ordre dont l'intégration donne :

$$(3) \quad \text{Ln} \frac{(p + p_a)}{(p_o + p_a)} \cdot \frac{(p_o - p_e)}{(p - p_e)} = \frac{K_1}{N} (p_e + p_a) t$$

Deux cas limites existent :

1° - p_a est négligeable devant p_o , donc K_2 devant $K_1 p_e$. Cette approximation nécessite, soit des valeurs importantes de K_1 , c'est-à-dire, une grande affinité du gaz pour la surface, soit de fortes pressions de saturation. On a alors :

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{K_1}{N} p (p - p_e)$$

$$(4) \quad \text{Ln} \frac{p(p_o - p_e)}{p_o(p - p_e)} = \frac{K_1}{N} p_e t$$

2° - p_o est négligeable devant p_a , donc $K_1 p_e$ devant K_2 , ce qui implique soit une faible affinité du gaz pour la surface, soit des pressions de saturation p_e très petites. L'adsorption obéit alors à une loi du premier ordre, sa vitesse étant à chaque instant proportionnelle à la surface active libre.

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{K_1}{N} p_a (p - p_e)$$

$$(5) \quad \text{Ln} \frac{p_o - p_e}{p - p_e} = \frac{K_1}{N} p_o t = \frac{K_2}{N} \frac{p_o}{p} t$$

Ainsi donc la cinétique de l'adsorption à volume constant conduit dans certains cas à des équations simples et faciles à vérifier .

../...

Vérification.

Iijima⁽²⁴⁾ a utilisé l'équation simplifiée (4) dans ses différentes études d'adsorption de l'hydrogène sur un catalyseur au nickel. Il n'a d'ailleurs donné aucune vérification directe, car la surface du catalyseur est hétérogène vis-à-vis de l'hydrogène. Kubokawa⁽¹⁸⁾ par contre en étudiant l'adsorption du méthane a utilisé une équation semblable à l'équation (5). Ces essais étaient faits avec de faibles volumes de gaz et de très grandes surfaces adsorbantes. Il se trouvait ainsi dans les limites de validité de cette équation. Nos expériences avec le méthane étaient au contraire faites sur de faibles quantités de catalyseurs : 5 grammes ou 2 grammes d'un catalyseur complexe à 26,3 % seulement de nickel alors que Kubokawa utilisait 15 grammes d'oxyde de nickel à 64,8 % de Ni.

Nous nous sommes donc trouvé dans les conditions d'application de la loi (4). La figure 4 donne quelques exemples d'adsorption à 170°C sur le catalyseur au nickel-manganèse-aluminium-kieselguhr préparé et réduit selon les techniques précédemment décrites. La chute de pression mesurée en millimètres de mercure par la jauge MacLeod est assez lente pour donner une courbe tendant vers une pression p_e de saturation. Elle n'est atteinte qu'au bout de 24 heures. Les transformées linéaires obtenues par application de l'équation (4) sont indiquées dans la figure 5. Il est aisé de constater que l'équation est correctement vérifiée pour les trois-quarts environ de la quantité de méthane adsorbée. Au delà, comme nous le verrons, d'autres phénomènes peuvent intervenir comme l'hétérogénéité du catalyseur et la dissociation du méthane.

Dans le cas de l'hydrogène, aucune de ces équations n'a pu être vérifiée directement. Pour la plupart des essais, la chute de pression est importante et très rapide, en général de l'ordre de quelques minutes. Enfin on constate, qu'après la chute rapide,

../...

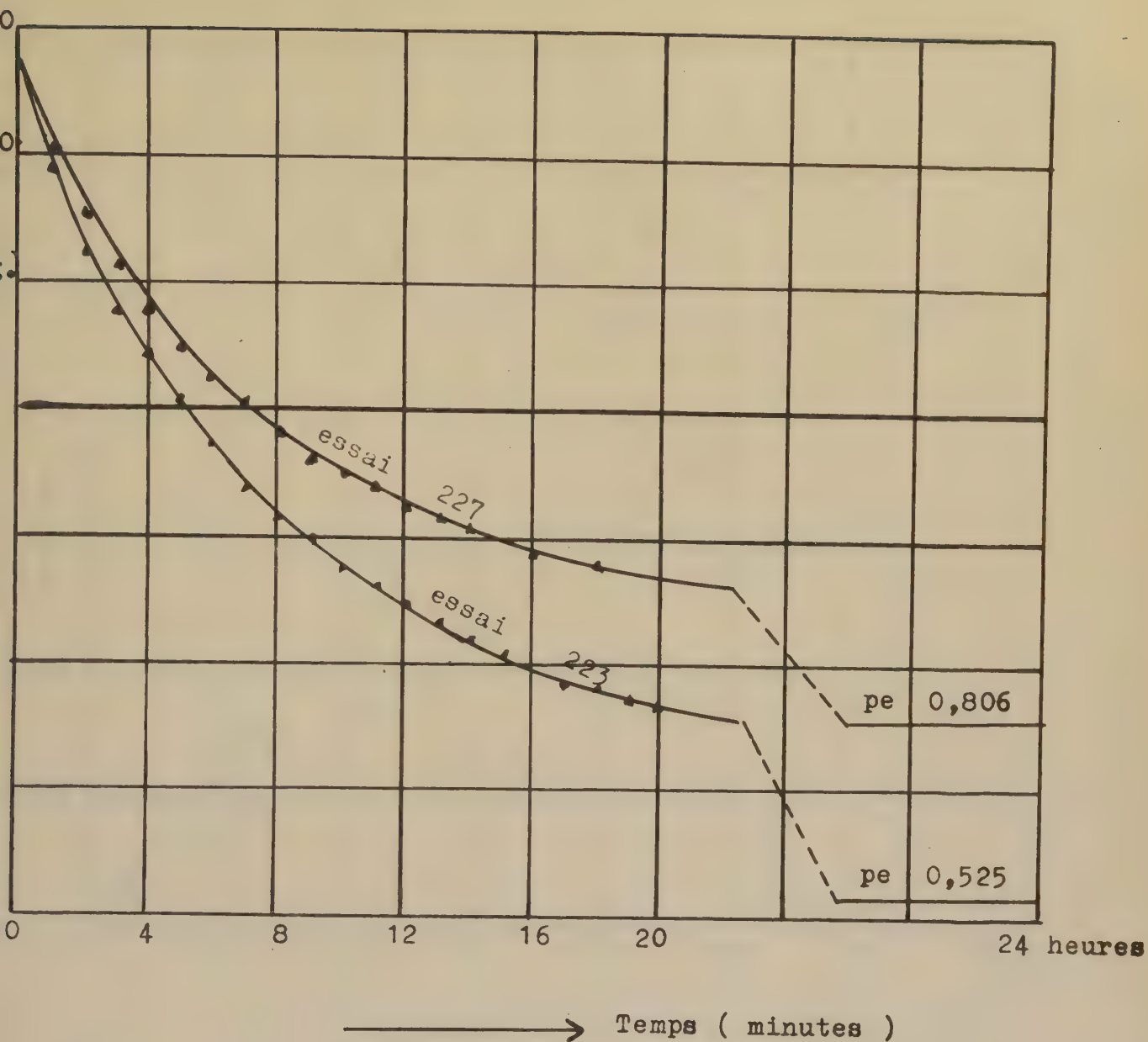


FIGURE 4

Adsorption de méthane à 170°C .
sur un catalyseur au nickel en fonction du temps.

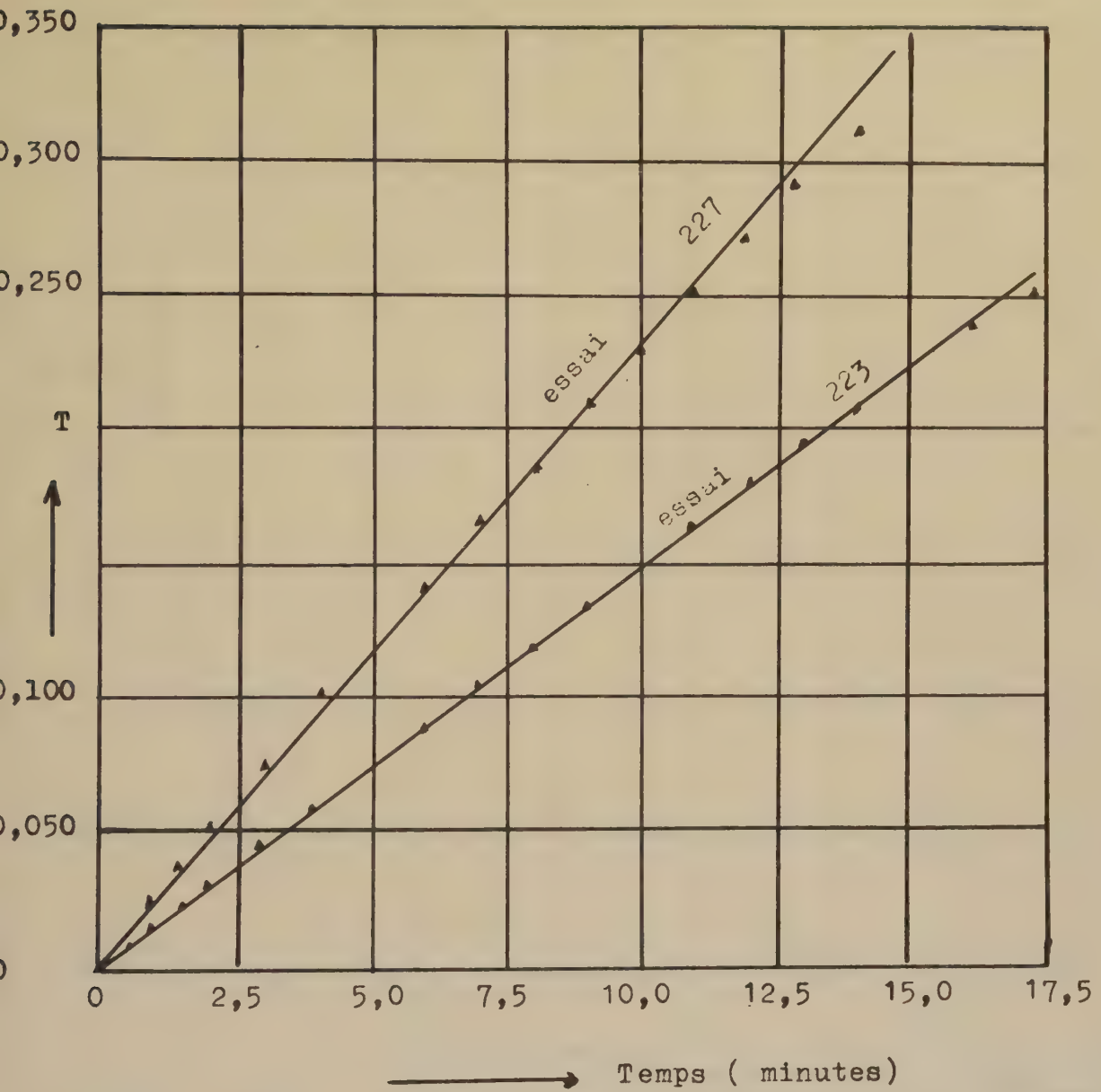


FIGURE 5

Transformées linéaires des essais 223 et 227

$$T = \log \frac{p(p_0 - p_e)}{p_0(p - p_e)}$$

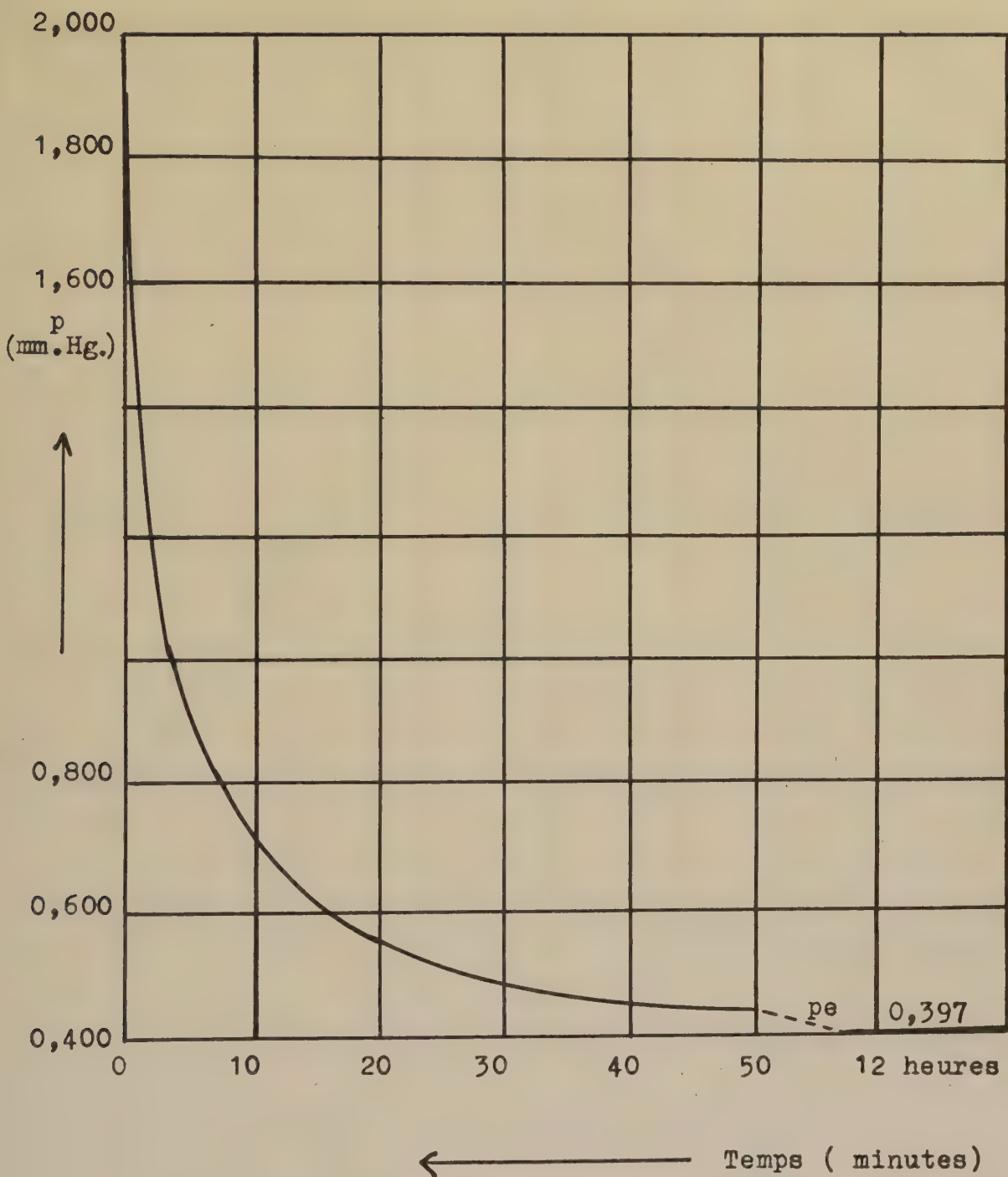


FIGURE 6

Adsorption d'hydrogène à 170°C.
sur un catalyseur au nickel en fonction du temps.

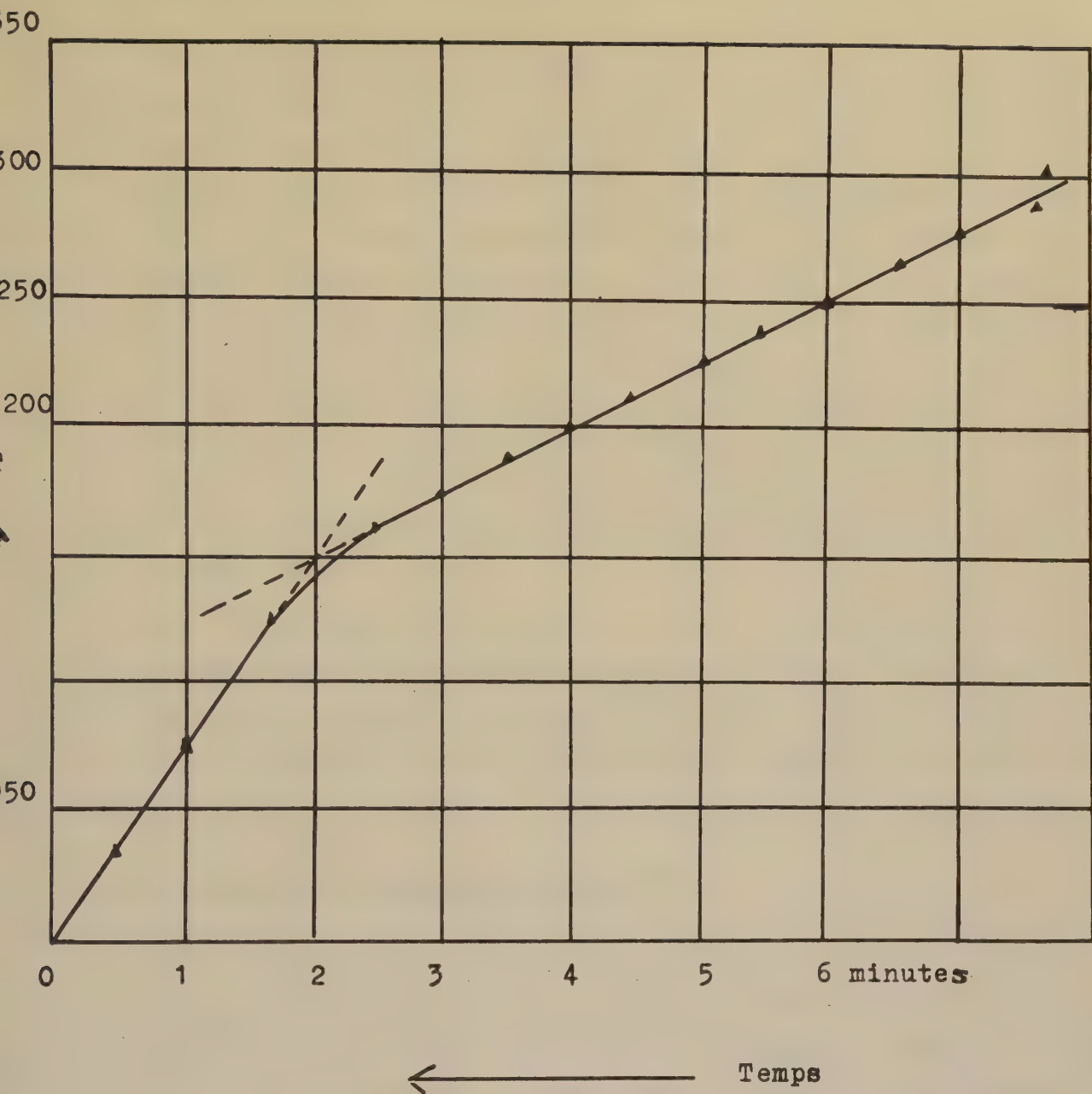


FIGURE 7

Transformée linéaire de l'adsorption de l'hydrogène

$$T = \log \frac{p(p_0 - p_e)}{p_0(p - p_e)}$$

il y a une adsorption plus lente qui se poursuit encore pendant un certain temps de sorte que la pression de saturation obtenue ne semble pas correspondre à un phénomène unique, mais à une suite de phénomènes qui se superposent. Iijima ⁽²⁴⁾ avait tourné cette difficulté en choisissant arbitrairement des pressions de saturation d'après l'évolution de la courbe. On peut ainsi obtenir en transformées linéaires des portions de droite correspondant respectivement aux différentes parties de la courbe expérimentale, ce n'est là qu'une représentation commode, mais qui suggère immédiatement l'hétérogénéité de la surface adsorbante vis-à-vis de l'hydrogène. Les figures 6 et 7 donnent un exemple de l'adsorption d'hydrogène ainsi que les portions de transformées linéaires qu'il est possible d'en déduire.

Cette méthode ressemble à celle qui a été appliquée dans le cas des isothermes par Prettre et Goepfert ⁽²⁵⁾ sur la base de l'équation de Langmuir, par Cremer ⁽²⁶⁾ avec l'équation de Freundlich. C'est une sommation de différents processus indépendants et simultanés.

B) DÉSORPTION A PRESSION CONSTANTE. ⁽²⁰⁾

Jusqu'à présent, peu de travaux ont été faits sur la désorption des masses adsorbantes tant du point de vue théorique que pratique ⁽²⁷⁾. Une telle étude est particulièrement intéressante lorsque l'adsorption des gaz est trop rapide et trop difficile à étudier; la désorption est alors le processus lent qui permet d'étudier la masse catalytique dans son comportement vis-à-vis du gaz étudié.

Selon la conception de LANGMUIR, l'expression de la vitesse nette de désorption à la pression p_d pour une surface active totale dont la fraction α reste encore recouverte à l'instant t par n molécules est :

$$(6) \quad -\frac{dn}{dt} = K_2\alpha - p_d K_1 (1 - \alpha)$$

../...

La notation reste la même que celle précédemment utilisée .
 p_d indique la pression constante maintenue sur le catalyseur. Les gaz ainsi désorbés sont refoulés dans une enceinte de volume constant et dont la pression P est mesurée en fonction du temps. Le nombre de molécules ainsi recueillies est proportionnel à l'accroissement de pression dans cette enceinte : par conséquent, le nombre de molécules n restant adsorbées sur le catalyseur est proportionnel à la différence entre la pression finale P_e atteinte dans l'enceinte en fin de désorption et la pression P y régnant à l'instant t .

$$n = a'(P_e - P)$$

a' étant le nombre de molécules par unité de pression pour l'enceinte considérée, d'où :

$$-\frac{dn}{dt} = + a' \frac{dP}{dt}$$

La fraction de la surface active totale recouverte par les molécules restant encore adsorbées est égale au temps t au rapport n/N , N étant le nombre de molécules adsorbées à saturation ($\theta = 1$) .

En portant les valeurs de n et de a' dans l'équation (6), on a :

$$(7) \quad -\frac{dn}{dt} = + \frac{dp}{dt} = \frac{1}{N} (K_2 + K_1 p_d) P_e - P - \frac{p_d K_1 N}{a'(K_2 + K_1 p_d)}$$

L'expression $p_d K_1 N / a'(K_2 + K_1 p_d)$ représente, d'après l'isotherme de LANGMUIR évaluée en pression pour l'enceinte de caractéristique a' , le nombre de molécules adsorbées à la pression d'équilibre p_d de la phase gazeuse; ce nombre de molécules est une constante dans notre cas. Ce terme peut donc être remplacé pour un gaz donné par la constante P_d .

.../...

L'équation différentielle s'écrit donc :

$$(8) \quad \frac{dP}{dt} = \frac{1}{N} (K_2 + K_1 p_d) (P_e - P - P_d)$$

En intégrant :

$$(9) \quad \text{Ln} \frac{P_e - P_d - P}{P_e - P_d} = \frac{1}{N} (K_2 + K_1 p_d) t.$$

Cas particulier. - En désorbant une masse de contact par une pompe à diffusion de mercure, la pression constante p_d maintenue sur le catalyseur est 10^{-4} mm/Hg. La valeur de $K_1 p_d$ est donc en première approximation négligeable devant K_2 , il en est de même de la constante P_d devant P_e .

L'équation simplifiée s'écrit alors :

$$(10) \quad \frac{dP}{dt} = \frac{K_2}{N} (P_e - P)$$

son intégrale :

$$(11) \quad \text{Ln} \frac{P_e - P}{P_e} = \frac{K_2}{N} t.$$

La loi cinétique est du premier ordre, la vitesse initiale et le temps de demi-désorption sont donnés par les équations suivantes :

$$(12) \quad v_o = \left. \frac{dP}{dt} \right|_{t=0} = \frac{K_2}{N} P_e$$

$$(13) \quad t_{1/2} = \frac{1}{K_2} \text{Ln} 2.$$

../...

Vérification :

La vérification dans le cas du méthane n'a pu être faite; en effet, sous une pression de 10^{-4} mm/Hg, ce gaz se décompose en donnant de l'hydrogène. La quantité de gaz recueillie est sensiblement le double de celle adsorbée sur le catalyseur : l'analyse par conductibilité thermique ne permet pas de déceler de méthane. La décomposition est donc complète : c'est d'ailleurs ce que prévoient les calculs thermodynamiques appliqués aux conditions expérimentales de température et de pression (170°C , 10^{-4} mm/Hg) . L'hydrogène ainsi désorbé devrait suivre une loi du premier ordre, ce n'est pas le cas comme le montrent les courbes expérimentales. On est donc conduit à admettre que la vitesse de désorption n'est pas la même pour tous les types de molécules adsorbées. Comme l'ont montré Morikawa, Bénédic et Taylor (²⁸) et plus récemment Wright et Taylor (²⁹), la molécule de méthane est dissociée en un certain nombre de radicaux : CH^3- , CH^2- , $\text{CH}-$, $\text{C}^{\equiv}$, existant à la surface de la masse adsorbante. Il est donc naturel que l'hydrogène provenant de la décomposition des différents radicaux ne se désorbe pas avec la même vitesse.

Dans le cas de l'hydrogène, c'est l'hétérogénéité de la masse de contact vis-à-vis de ce gaz, qui empêche une vérification directe. La figure 8 donne un exemple de courbe de désorption. Il serait possible de la dépouiller par approximations successives, mais ceci ne présente aucun intérêt, par contre, les vitesses initiales et les temps de demi-désorption permettront d'évaluer les énergies correspondantes.

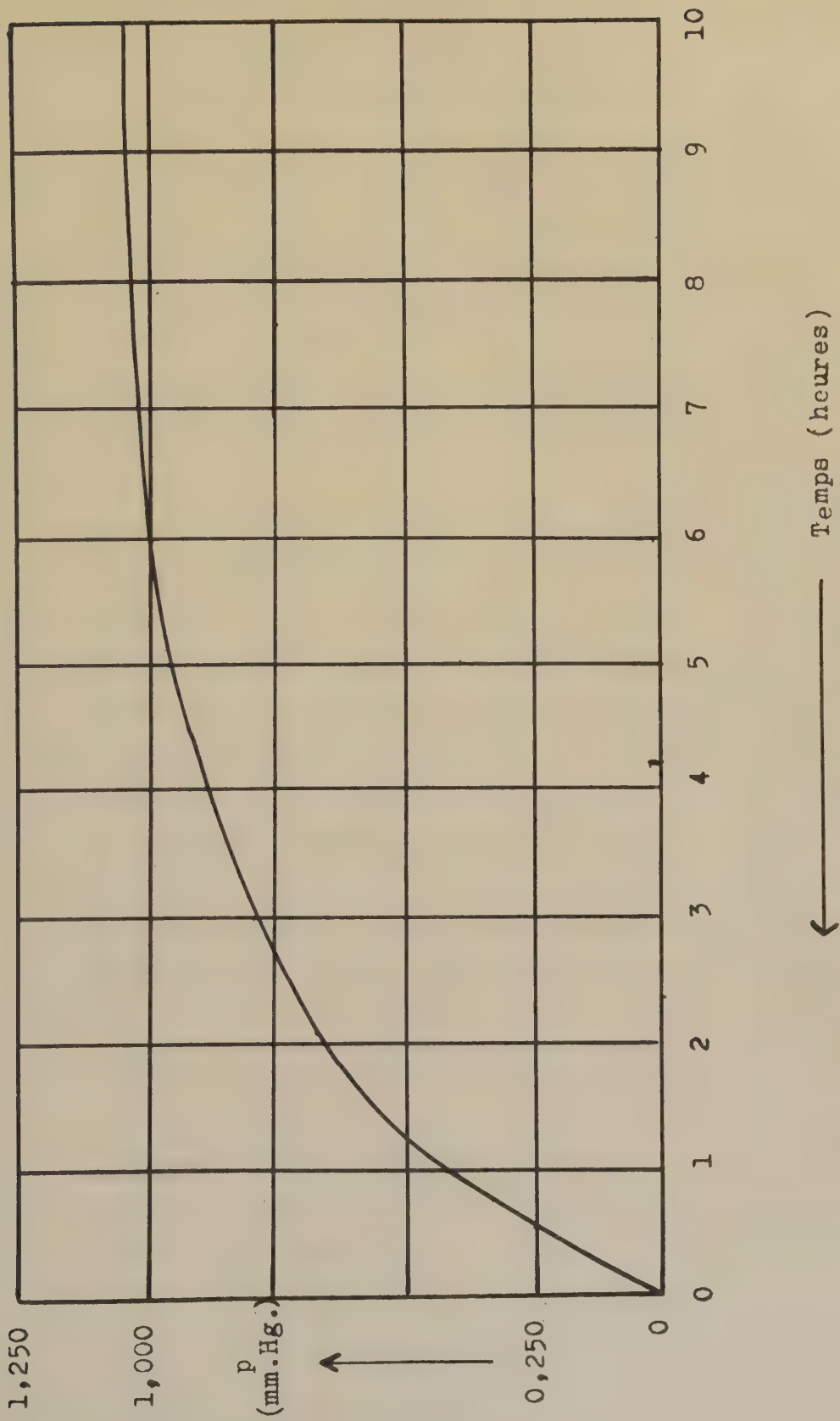


Figure 8

Exemple de courbe de désorption à 450°C (catalyseur C.I. 40)

Chapitre III

APPLICATIONS DES LOIS CINÉTIQUES.

Les lois cinétiques qui viennent d'être établies dans le chapitre II vont servir à interpréter les essais effectués. Pour étendre les résultats ainsi obtenus, quelques isothermes d'adsorption ont également été réalisés sur les mêmes types de catalyseur. Ainsi donc, la confrontation des indications dans les conditions statiques et cinétiques donnera de précieuses indications sur l'activité des masses adsorbantes.

De plus, on constatera que l'étude statique que beaucoup d'auteurs ont déjà faite, est insuffisante, une étude cinétique est également nécessaire; elle complète et même corrige certains points de vue; en effet dans une réaction catalytique quelle qu'elle soit, c'est le processus le plus lent, par conséquent la vitesse d'adsorption ou éventuellement de désorption la plus faible qui détermine la marche et l'orientation de la réaction.

A) Spécificité de la surface adsorbante.

Le problème du catalyseur approprié pour une synthèse est celui qui nécessite actuellement le plus de recherches pour la mise au point des réalisations industrielles. Un des facteurs déterminants de cette spécificité est la différence d'adsorption qui existe entre deux réactifs déterminés. Dans le cas de l'hydrogène et du méthane, on constate comme l'a déjà signalé Goepfert (¹) une affinité du catalyseur pour le méthane nettement plus faible que pour l'hydrogène comme le montre le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I.

Volume de gaz adsorbé par le catalyseur à saturation.

Catalyseur	T	H ₂	CH ₄
		cm ³ /g	cm ³ /g
C. I. 40	170°C	4,6	0,40
C. I. 10	173°C	5,05	0,76

Cette différence n'est pas due à un encombrement plus ou moins grand des molécules d'hydrogène ou de méthane. Elles ont environ le même diamètre (H₂: 3,8 Å; CH₄: 4,0 Å) et même si nous supposons une dissociation complète de la molécule de méthane augmentant ainsi la surface occupée, la disproportion des volumes adsorbés à saturation reste encore trop importante. Il y a donc spécificité des centres actifs.

Cette spécificité ne dépend pas seulement des conditions statiques ainsi définies, mais également de la cinétique de l'adsorption des deux gaz. Des essais d'adsorption d'hydrogène et de méthane sur un même catalyseur ont donné les résultats suivants résumés dans le tableau II :

TABLEAU II.

Comparaison entre l'adsorption de l'hydrogène et celle du méthane.

Catalyseur CI 39 : 2 g.		Température: 170°C		
	p ₀	p _e	p ₀ -p _e	t 1/2
Hydrogène	1,886	0,397	1,489	105 s.
Méthane	1,885	1,465	0,420	840 s.

p₀ : pression initiale à 25° (mm. Hg)

p_e : pression finale à 25° (mm. Hg)

p₀-p_e : quantité de gaz adsorbé exprimée en mm.Hg.

t_{1/2} : temps nécessaire pour adsorber la moitié de la quantité totale adsorbée.

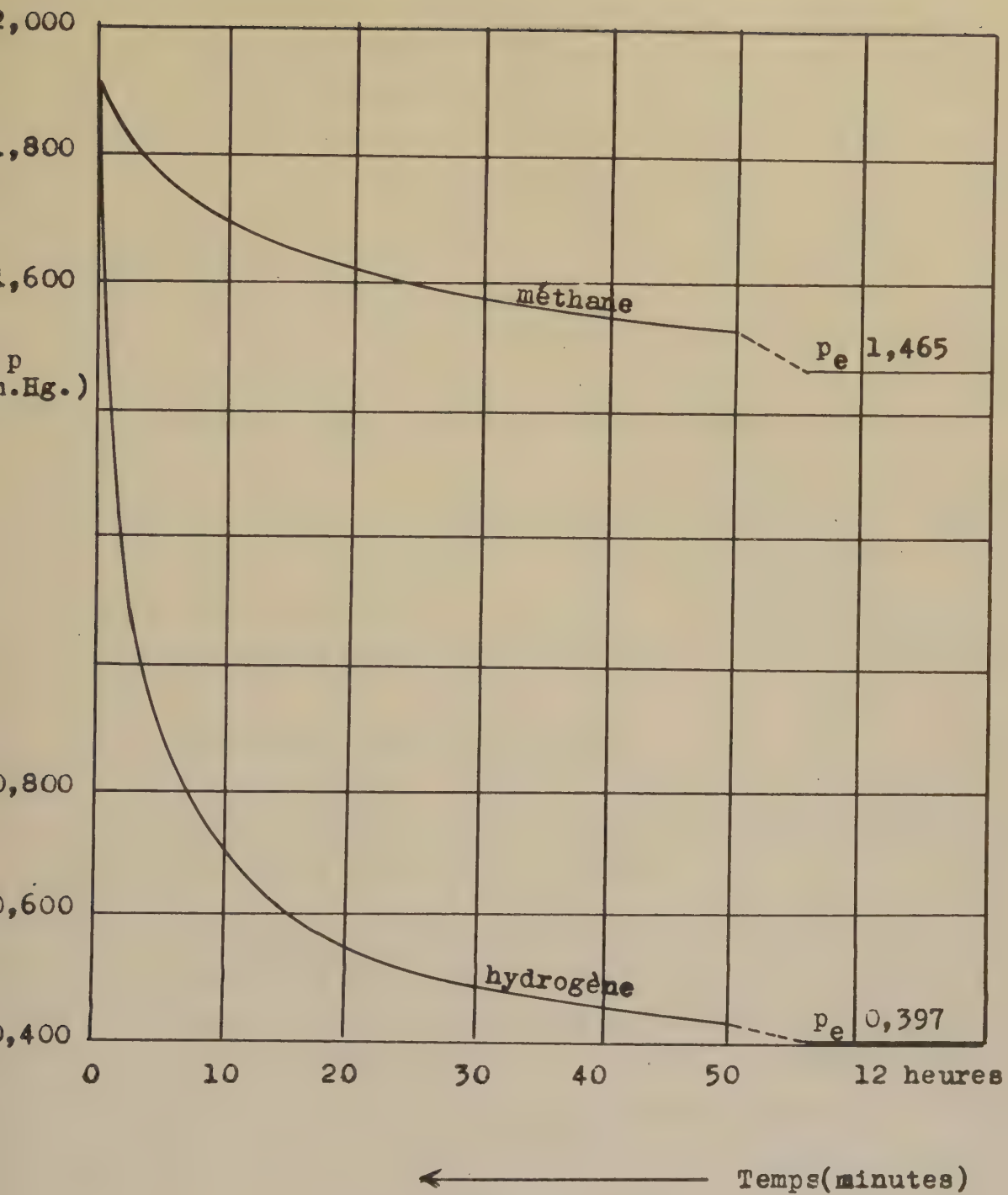


FIGURE 9

Adsorption à 170°C d'hydrogène et de méthane.

La figure 9 en montre l'évolution en fonction du temps. D'après ces résultats, la quantité de méthane est pour une même pression initiale trois fois moindre que celle de l'hydrogène. De plus les vitesses d'adsorption des deux gaz sont très différentes. Les temps de demi-adsorption indiquent environ une adsorption pour l'hydrogène huit fois plus rapide que pour le méthane. Lorsqu'on compare les constantes des vitesses d'adsorption des deux gaz, la disproportion est encore plus grande. Le méthane s'adsorbe 13 fois plus lentement que l'hydrogène comme on le verra plus loin. Ces résultats sont très significatifs et montrent toute l'importance des vitesses d'adsorption.

Ainsi donc la spécificité de l'adsorption est donnée par deux facteurs: la quantité totale adsorbée à saturation et la vitesse avec laquelle une quantité déterminée de gaz est adsorbée. Nos essais indiquent donc bien une spécificité des catalyseurs étudiés vis-à-vis de l'hydrogène et du méthane.

B) Hétérogénéité de la surface.

Les résultats qui sont exposés se rapportent aux deux gaz étudiés: le méthane et l'hydrogène.

Dans le cas de l'hydrogène, des isothermes obtenues à différentes températures ont été déjà dépouillées par approximations successives par Prettre et Goepfert (^{1,25}). L'équation simple de LANGMUIR n'est pas valable et il faut conclure à une hétérogénéité de la surface adsorbante vis-à-vis de ce gaz en écrivant l'équation suivante :

$$(14) \quad v = \frac{v_{m_1} b_1 p_1}{1 + b_1 p_1} + \frac{v_{m_2} b_2 p_2}{1 + b_2 p_2} + \frac{v_{m_3} b_3 p_3}{1 + b_3 p_3} \dots\dots$$

C'est la somme de plusieurs isothermes simples dont les chaleurs d'adsorption sont différentes.

Nos résultats confirment ce point de vue que nous avons pu mettre en évidence par les deux types d'isothermes suivants: après avoir effectué normalement une isotherme d'adsorption, on détend une partie de la phase gazeuse et on laisse l'équilibre se rétablir. Lorsqu'il est atteint, on recommence la même expérience en redétendant une partie de la phase gazeuse et ainsi de suite jusqu'aux pressions les plus faibles. Pour chaque pression d'équilibre, on calcule le volume de gaz restant adsorbé en tenant compte de la quantité d'hydrogène détendue. Les valeurs obtenues forment ce que nous avons appelé "une isotherme de désorption". On constate alors que les deux isothermes obtenues par adsorption et par désorption ne coïncident pas (cf. fig. 10). Pour une pression identique de la phase gazeuse, le volume de gaz restant à la surface du catalyseur est beaucoup plus important à la désorption qu'à l'adsorption. Cette sorte d'hystérésis se rapproche des isobares d'adsorption et de désorption obtenues par Taylor et ses collaborateurs^(30,6). Dans les deux cas, l'hydrogène n'est pas adsorbé sur les mêmes centres actifs du catalyseur. Alors que Taylor et ses collaborateurs ont montré ce phénomène sur des essais à pression constante et à température croissante et décroissante, nos essais le montrent pour une température donnée à différentes pressions.

Comme on le constate sur la figure 10, les différences sont d'autant plus importantes que les pressions sont plus basses. Aux faibles pressions, l'hétérogénéité apparaît le mieux.

Ces indications sont confirmées par nos expériences cinétiques; comme on l'a déjà constaté, la vitesse d'adsorption de l'hydrogène ne suit pas la loi de LANGMUIR. Un dépouillement par approximations successives est nécessaire donnant ainsi différentes valeurs pour les constantes de vitesses.

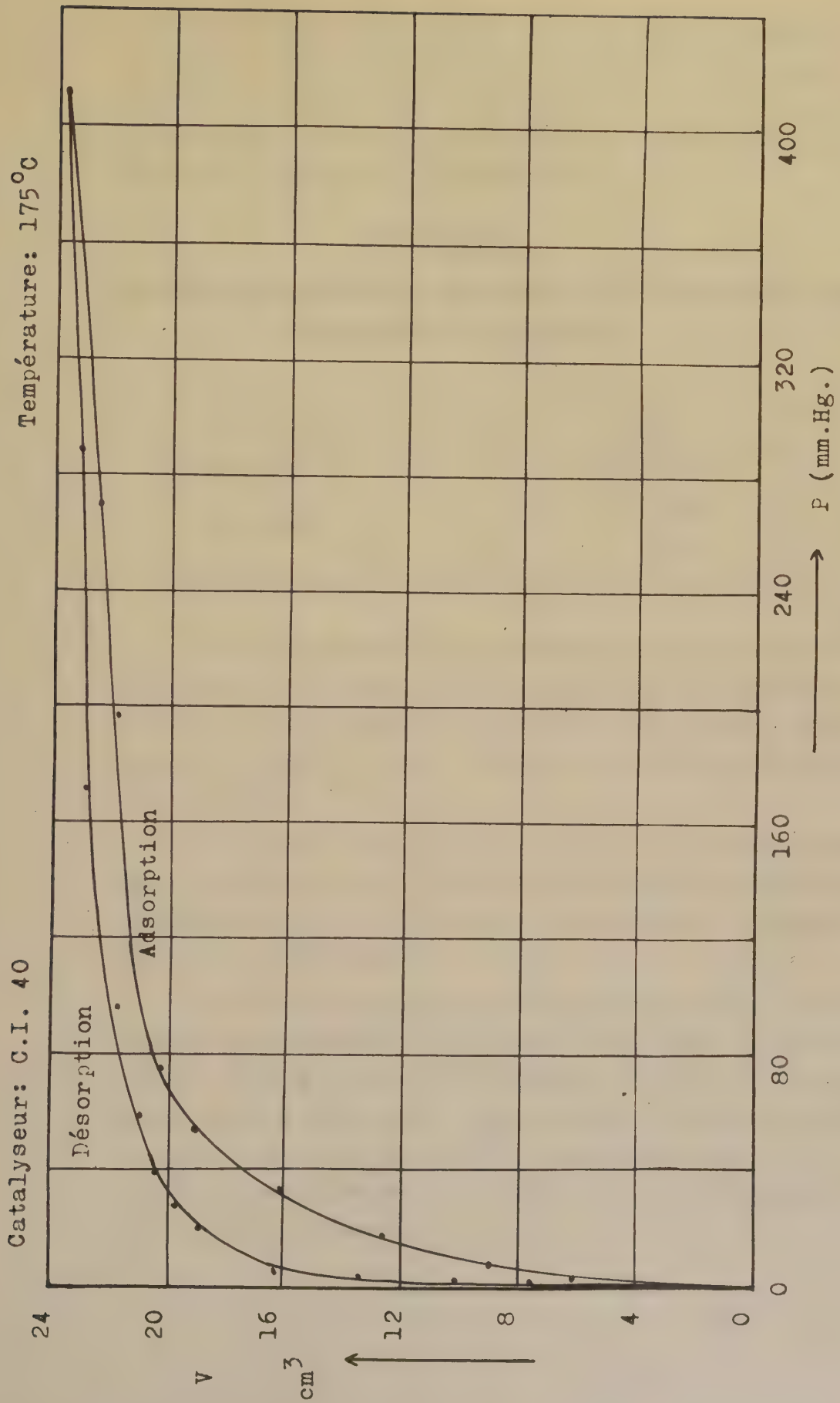


FIGURE 10

Isothermes d'adsorption et de désorption de l'hydrogène.

Ces valeurs sont données pour un essai d'adsorption dans le tableau III. Elles montrent qu'entre les deux types de plages, la vitesse peut être presque le triple. Naturellement, il ne s'agit que d'une représentation commode mettant en évidence le phénomène d'hétérogénéité.

TABLEAU III.

Valeurs des constantes de vitesse (K_1/N) des adsorptions
d'hydrogène et de méthane

: Gaz étudié :	: p_e :	: K_1/N :
: Méthane :	: 1,465 :	: $0,42 \cdot 10^{-3}$:
: Hydrogène (1) :	: 0,100 :	: $5,5 \cdot 10^{-3}$:
: (2) :	: 0,397 :	: $2,0 \cdot 10^{-3}$:

Une autre méthode plus originale est donnée par l'étude cinétique de la désorption. L'adsorption de l'hydrogène sur des catalyseurs est souvent trop rapide, par contre la désorption est plus lente et il est possible d'observer plus facilement les anomalies. ⁽³⁶⁾

Les essais sont effectués d'après la technique décrite dans la première partie. On obtient ainsi une série de courbes de désorption pour différentes températures; un exemple a été montré sur la figure 8.

Pour éviter les erreurs provenant des traces des autres gaz dus au dégazage du catalyseur (CO_2 , $H_2O...$), nous n'avons retenu que les valeurs des vitesses initiales v_0 et celles du temps de demi-désorption $t_{D/2}$ calculée d'après la quantité totale de gaz désorbé dans un volume constant P_e ; elle est égale à la différence de pression $p_0 - p_e$ à l'adsorption (cf. première partie).

Le tableau IV résume les valeurs de v_0 et de $t_{D^{1/2}}$.

TABEAU IV

Valeurs des vitesses initiales de désorption et des temps de
demi-désorption.

Catalyseurs	Essais	T°	p_e	v_0	$t_{D^{1/2}}$
N°	N°		mm Hg	$\frac{\text{mm Hg sec}^{-1}}{10^{-6}}$	minutes
39	102	449	1,615	395	66
	104	405	1,724	229	237
	106	355	1,810	72,2	690
	108	299	1,858	75	Essai interrompu
41	102	452	1,900	131	505
	104	404	1,840	41,6	1.200
	106	358	1,874	21,8	2.700
	108	310	1,857	39,9	-
	110	256	1,855	25,1	-
	112	199	1,843	25,0	-
	114	175	1,840	(20,3)	-
	124	162	1,850	23,7	-
	130	150	1,850	17,2	-
	116	145	1,850	16,6	-
	128	138	1,850	9,5	-
	126	74	1,850	1,4	-
	120	56	1,850	0,8	-

De ce tableau, il ressort clairement que la vitesse de désorption ne croît pas exponentiellement avec la température suivant la loi d'Arrhénus. Il est donc nécessaire de postuler plusieurs mécanismes d'adsorption comme le montre la figure 11 pour le catalyseur C.I. 41. Le passage de l'un à l'autre semble se situer, comme l'a déjà montré Goepfert (¹) entre 200° et 250°C, puis une autre transition semble exister entre 300° et 350°C.

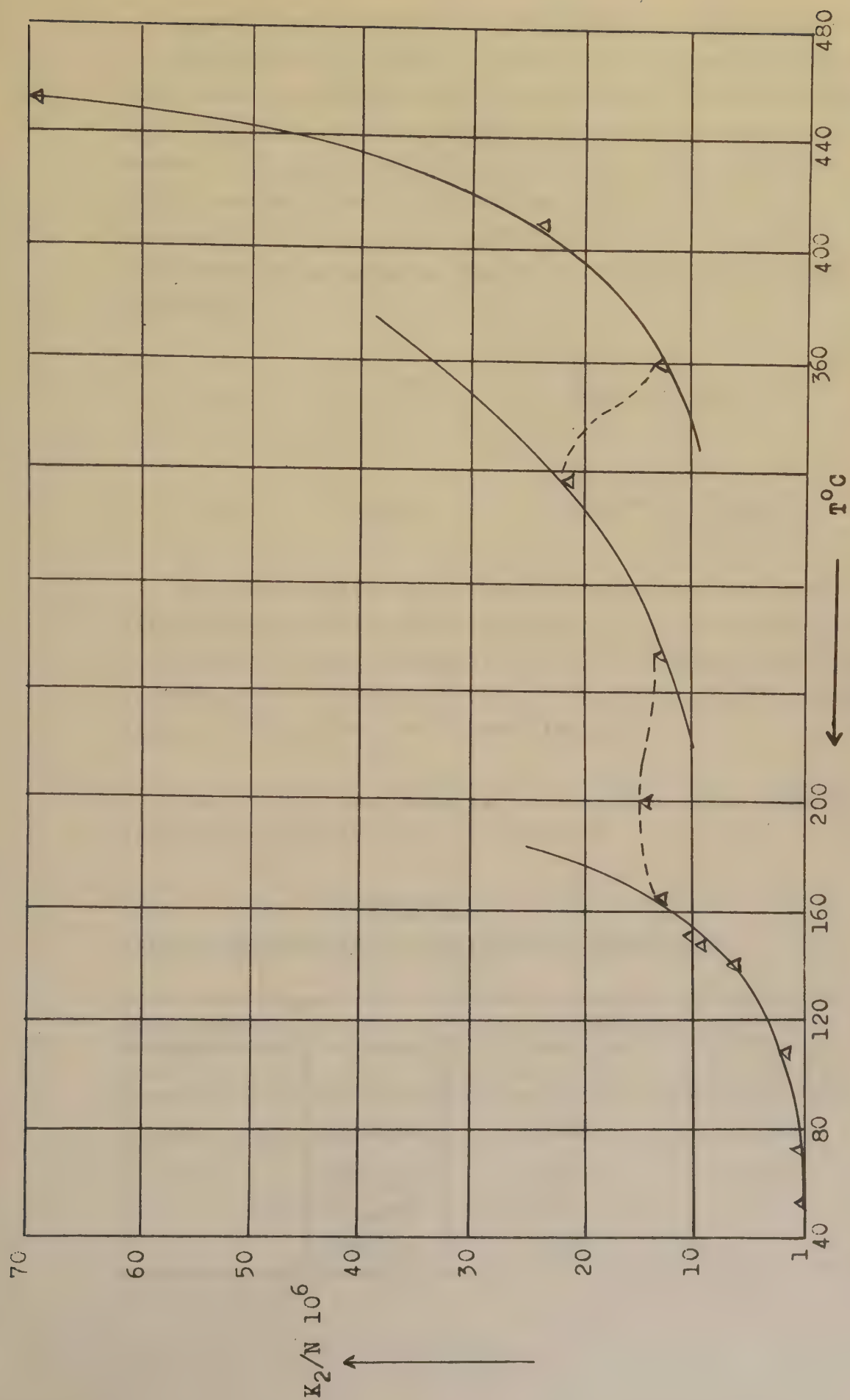


Figure 11

Variation de la constante de vitesse de désorption avec la température.

Ainsi donc la surface du catalyseur est hétérogène vis-à-vis de l'hydrogène. Nous avons constaté dans le chapitre II, que les courbes de désorption ne suivent pas la loi de LANGMUIR et qu'il est nécessaire de les dépouiller par approximations successives; mais ce travail serait sans grand intérêt. A partir des équations de la vitesse initiale et du temps de désorption établies dans le chapitre II, il est possible d'évaluer les énergies de désorption suivant les relations d'Arrhénius :

$$(15) \quad \text{Log } \frac{K_2}{N} = - \frac{E_D}{4,5747T} + \text{Cte.}$$

$$(16) \quad \text{Log } t_{1/2} = - \frac{E_D}{4,5747T} + \text{Cte.}$$

On obtient ainsi pour chaque équation et pour chaque catalyseur des séries de droites dont il est facile de calculer la tangente et par conséquent l'énergie de désorption. Pour le catalyseur C.I. 41, la figure 12 donne les droites correspondantes à l'équation des vitesses initiales.

Les valeurs des énergies de désorption ainsi obtenues se trouvent rassemblées dans le tableau V.

TABLEAU V

Valeurs des énergies d'activation de désorption.

Catalyseurs	T	E_D d'après (6)	E_D d'après (7)
N ^{os}	°C	calories gr.	calories gr.
39	450-350	17.600	22.400
41	450-350	16.800	18.200
	300-250	12.000	
	250-175	9.000	

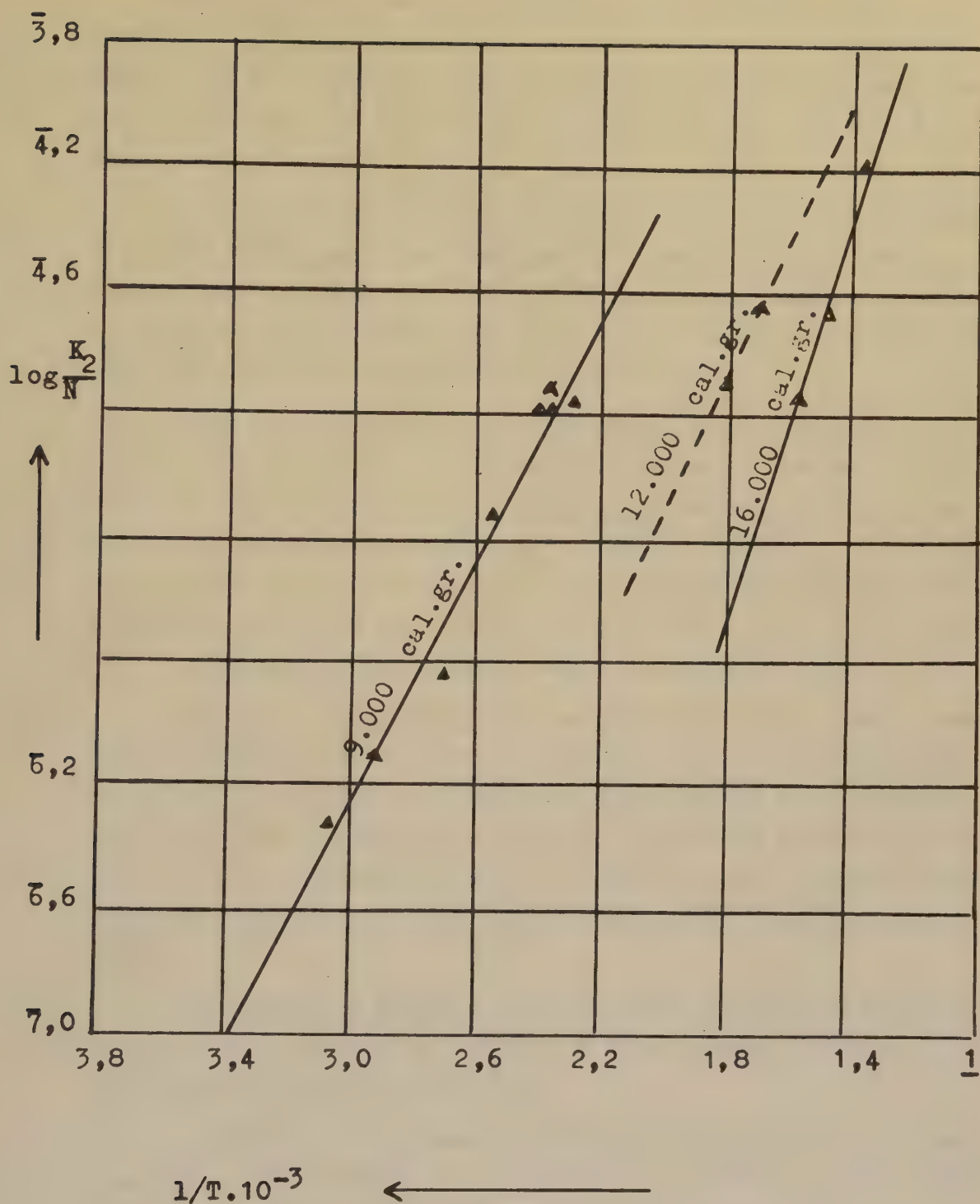


FIGURE 12

Energies de désorption du catalyseur C.I.41.
calculées à partir des constantes des vitesses
initiales.

Quelques remarques se dégagent de ce tableau. Chaque mécanisme est caractérisé par une énergie de désorption différente. Les énergies les plus importantes semblent indiquer que les plages les plus actives ne peuvent être désorbées qu'à haute température.

De plus l'hétérogénéité de la surface est nettement indiquée dans les différences des énergies de désorption calculées à partir des vitesses initiales et des temps de demi-désorption. Les valeurs de ces dernières sont plus importantes, car elles représentent des fractions plus difficiles à désorber.

Ainsi donc la cinétique de la désorption a permis non seulement de mettre en relief l'hétérogénéité de la surface par rapport à l'hydrogène et confirmer ainsi par une nouvelle méthode des points de vue déjà exprimés par différents auteurs, par Taylor en particulier, mais encore elle a apporté quelques données numériques sur les énergies de désorption qui concordent avec celles calculées par Cornuault suivant une autre technique. (27)

Dans le cas du méthane, cette hétérogénéité ne semble pas exister à première vue lorsqu'on examine les expériences cinétiques. En effet, les équations cinétiques d'adsorption sont valables pour les trois quarts de la quantité de méthane adsorbée. Pour le dernier quart, la précision n'est toutefois pas suffisante pour affirmer l'existence d'une surface hétérogène vis-à-vis du méthane.

L'isotherme de méthane est plus intéressante. Un dépouillement selon l'équation de LANGMUIR a donné comme valeur de V_m et de b respectivement 1,92 et 1,03.

En portant ces valeurs trouvées graphiquement dans l'équation simple de LANGMUIR les différences suivantes ont été constatées avec les valeurs expérimentales (cf. tableau VI).

TABLEAU VI.

Isotherme de méthane.

$v_m = 1,92 \quad b = 1,03$		Catalyseur CI 40:5 g.				
Expériences	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
Pression exp. (mm Hg)	0,75	2,55	18,1	39,1	94,45	
Volume ads.exp.(cm ³)	1,05	1,37	1,77	1,93	1,90	
Volume ads.selon (cm ³) Langmuir	0,02	1,39	1,82	1,87	1,90	
Différence (cm ³)	+1,03	-0,02	-0,05	+0,06	0	

Le tableau montre que, sauf dans la première adsorption, les différences sont inférieures à 4 %, pratiquement négligeables pour de si faibles quantités adsorbées. La première expérience au contraire faite à faible pression indique une très forte adsorption non prévue par l'isotherme. Il y a donc hétérogénéité du méthane vis-à-vis du catalyseur.

De plus les expériences cinétiques de désorption du méthane conduisent à une désorption d'hydrogène dont les différentes vitesses indiquent plusieurs types d'adsorption. Une dernière preuve de cette hétérogénéité est donnée dans l'étude du mécanisme de la dissociation du méthane qui sera décrite dans la troisième partie.

Ainsi donc par différentes méthodes statiques et cinétiques, il a été possible de mettre en évidence l'hétérogénéité des catalyseurs vis-à-vis de l'hydrogène et du méthane.

C) Adsorption de méthane en présence de carbone et d'hydrogène.

Jusqu'à présent, les études d'adsorption ont été faites sur chaque gaz pris isolément, mais il est nécessaire d'étudier le comportement du méthane en présence des deux produits de sa dissociation: le carbone et l'hydrogène.^(35,36)

A cet effet, deux séries d'expériences furent entreprises sur un échantillon de catalyseur toujours préparé, réduit et désorbé selon le processus décrit dans la première partie.

Les essais d'adsorption ont été faits à 170°C et à volume constant, le volume de méthane injecté a été pour tous les essais de 1,7 cm³ environ pour 5 g de catalyseur pesé avant réduction. La diminution de pression est suivie en fonction du temps à l'aide de la jauge de McLeod comme précédemment. Après chaque adsorption, le gaz est désorbé à la même température au moyen de la pompe à diffusion de mercure qui maintient dans l'enceinte une pression de 10⁻³ mm Hg et refoule le gaz désorbé dans un volume connu dont l'augmentation de pression est enregistrée.

Dans une première série d'expériences, la désorption a été arrêtée quand était extrait un volume de gaz égal au volume injecté au début de l'adsorption. Dans une seconde série, la désorption a été prolongée jusqu'à ce que s'arrête l'augmentation de pression en aval de la pompe de diffusion de mercure. Les volumes recueillis dans cette seconde série d'essais sont très supérieurs à ceux obtenus dans la première série, en général le double. L'analyse à la jauge de Pirani a révélé que ces gaz contiennent presque uniquement de l'hydrogène. Cette décomposition est celle prévue par les calculs thermodynamiques de la décomposition du méthane, elle est de l'ordre de 100 %. Conformément à des essais et à des travaux antérieurs faits par Taylor ⁽³¹⁾ et par Goepfert ⁽¹⁾, l'incorporation de carbone nuit aux propriétés adsorbantes. Le tableau VII montre cette inhibition. La première série se rapporte aux essais après désorption limitée aux volumes gazeux injectés (fig.13), la seconde après désorption complète (fig. 14).

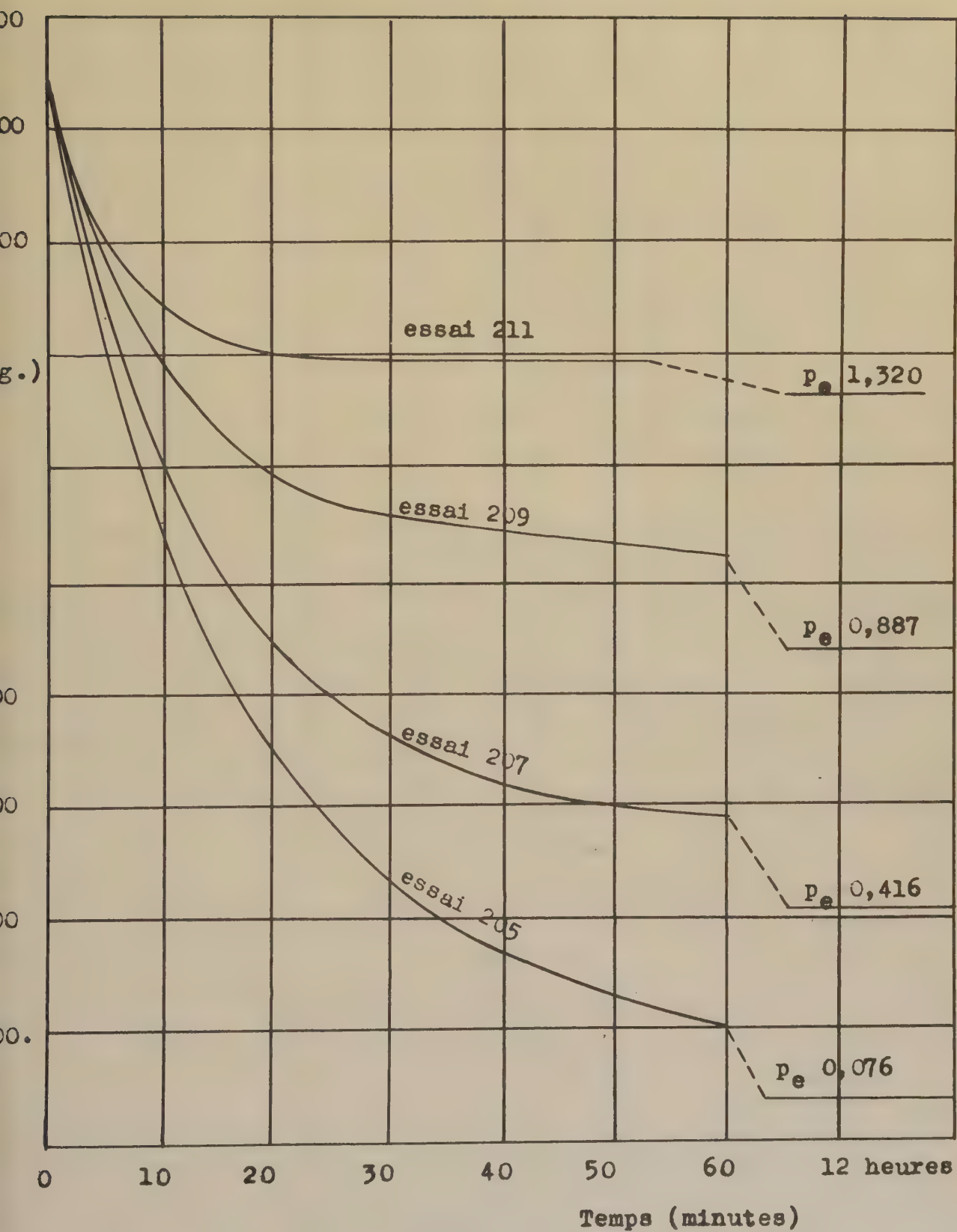


FIGURE 13

Adsorption de méthane en présence d'hydrogène et de carbone.

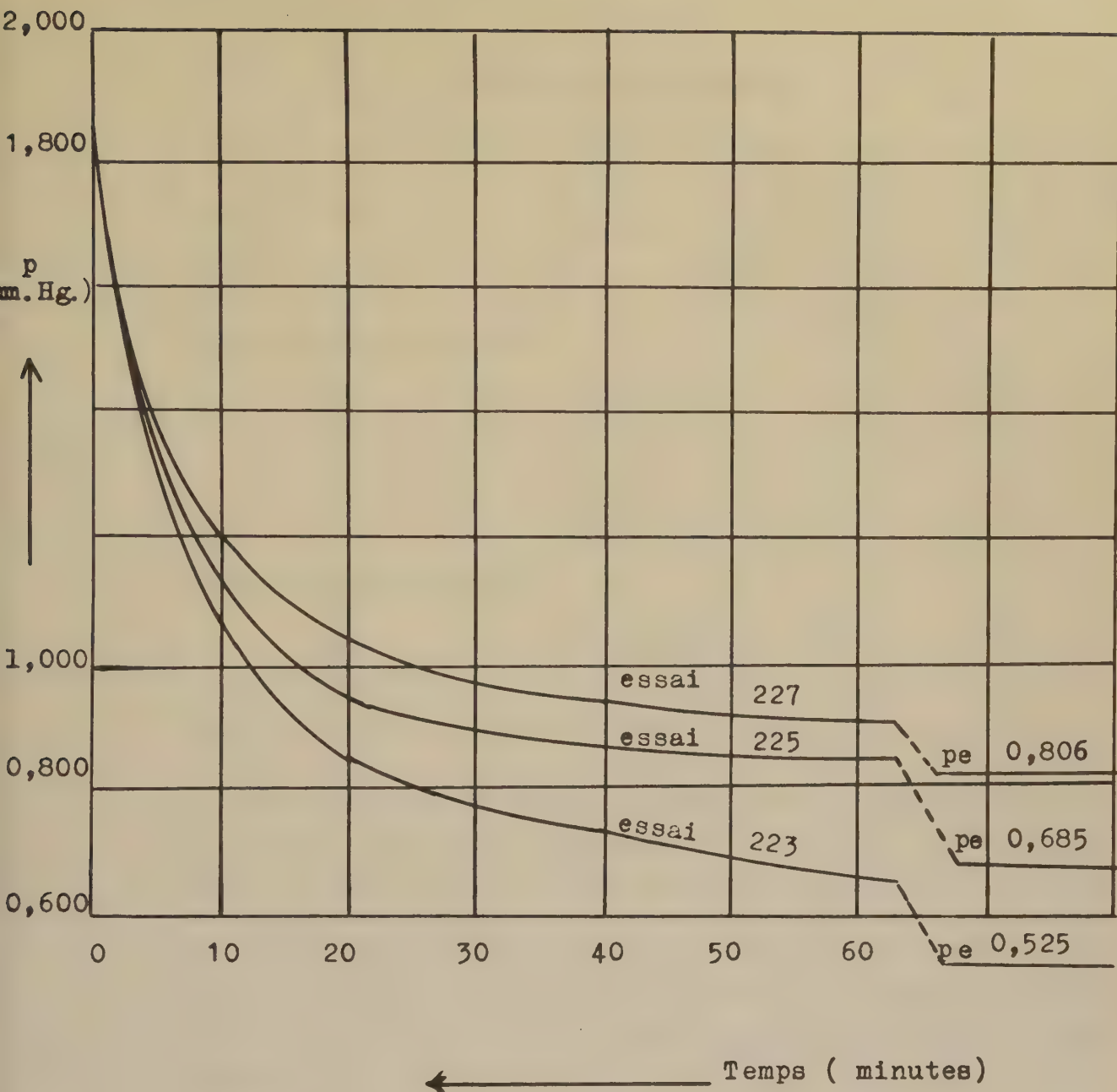


FIGURE 14
Adsorption de méthane en présence
de carbone seul.

TABEAU VII

Adsorption de méthane.

Expériences N°	p_o	p_e	$p_o - p_e$	$t_{1/2}$	$t_{1/2} \frac{1.8}{p_o - p_e}$
	mm Hg			secondes	
<u>Après désorption limitée</u>					
205	1,876	0,076	1,800	666	666
207	1,898	0,416	1,482	636	772
209	1,880	0,887	0,993	540	978
211	1,884	1,344	0,540	330	1.100
<u>Après désorption complète</u>					
223	1,842	0,525	1,317	432	590
225	1,839	0,685	1,154	390	608
227	1,840	0,806	1,034	340	591

Chaque expérience est caractérisée par la pression initiale p_o , la pression finale p_e correspondant à la pression d'équilibre et par le temps de demi-adsorption $t_{1/2}$. Le volume adsorbé est défini par la différence $p_o - p_e$. Il diminue d'une expérience à la suivante ce qui entraîne une baisse de $t_{1/2}$. Pour compenser cette diminution du volume adsorbé, les temps de demi-adsorption ont été multipliés par le rapport de la valeur maxima de $p_o - p_e$ (1,800 mm) à sa valeur actuelle.

Les résultats de ce tableau mettent clairement en évidence les conclusions suivantes :

1° L'adsorption du méthane est nettement inhibée par la fixation de carbone sur la surface active, seul phénomène intervenant dans la seconde série d'essais pour diminuer régulièrement le volume adsorbé. Mais l'hydrogène influe dans le même sens puisque le volume adsorbé décroît plus rapidement dans la première série où ce gaz n'est que partiellement éliminé de la surface par une désorption limitée.

2° Quand le carbone intervient seul, le temps de demi-adsorption ramené à une même variation totale de pression (1,8 mm/Hg), c'est-à-dire à une même surface active est constant. La vitesse d'adsorption n'est donc pas modifiée et l'inhibition est due à la destruction d'un certain nombre de centres qui sont rendus inactifs.

3° Par contre quand l'hydrogène et le carbone agissent simultanément, le temps de demi-adsorption, ramené à une même surface augmente. Par conséquent non seulement l'hydrogène diminue, comme le carbone, la surface accessible aux molécules de méthane, mais il ralentit la fixation de ce gaz sur les fractions encore libres de la surface active. Les deux mécanismes d'inhibition sont donc distincts.

Les expériences faites ci-dessus concernent une surface dont la capacité d'adsorption a été fortement réduite par la fixation du carbone et, éventuellement par la présence d'hydrogène. Les pressions d'équilibre sont de ce fait comparativement élevées et, au terme de l'adsorption, la surface est presque saturée du moins pour les plages les plus actives. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, nous nous trouvons dans les conditions de validité de la loi :

$$(4) \quad \text{Log} \frac{p(p_0 - p_e)}{p_0(p - p_e)} = \frac{K_1 p_e t}{N \cdot 2,303}$$

Pour tous nos essais, elle reste correctement vérifiée pendant les trois premiers quarts de l'adsorption comme le montrent les figures 15 et 16. Les pentes des droites ainsi obtenues $K_1 p_e / 2,303 \cdot N$ fournissent les valeurs de K_1 / N c'est-à-dire le nombre de chocs efficaces que subit, par seconde et par millimètre de mercure, l'aire correspondant à l'encombrement d'une molécule. En admettant qu'à l'équilibre la surface est pratiquement saturée, il est aisé de calculer N à l'aide de la diminution totale de pression et du volume mort de l'enceinte: $N = a (p_0 - p_e)$ molécules, où "a" représente le nombre de molécules pour l'enceinte

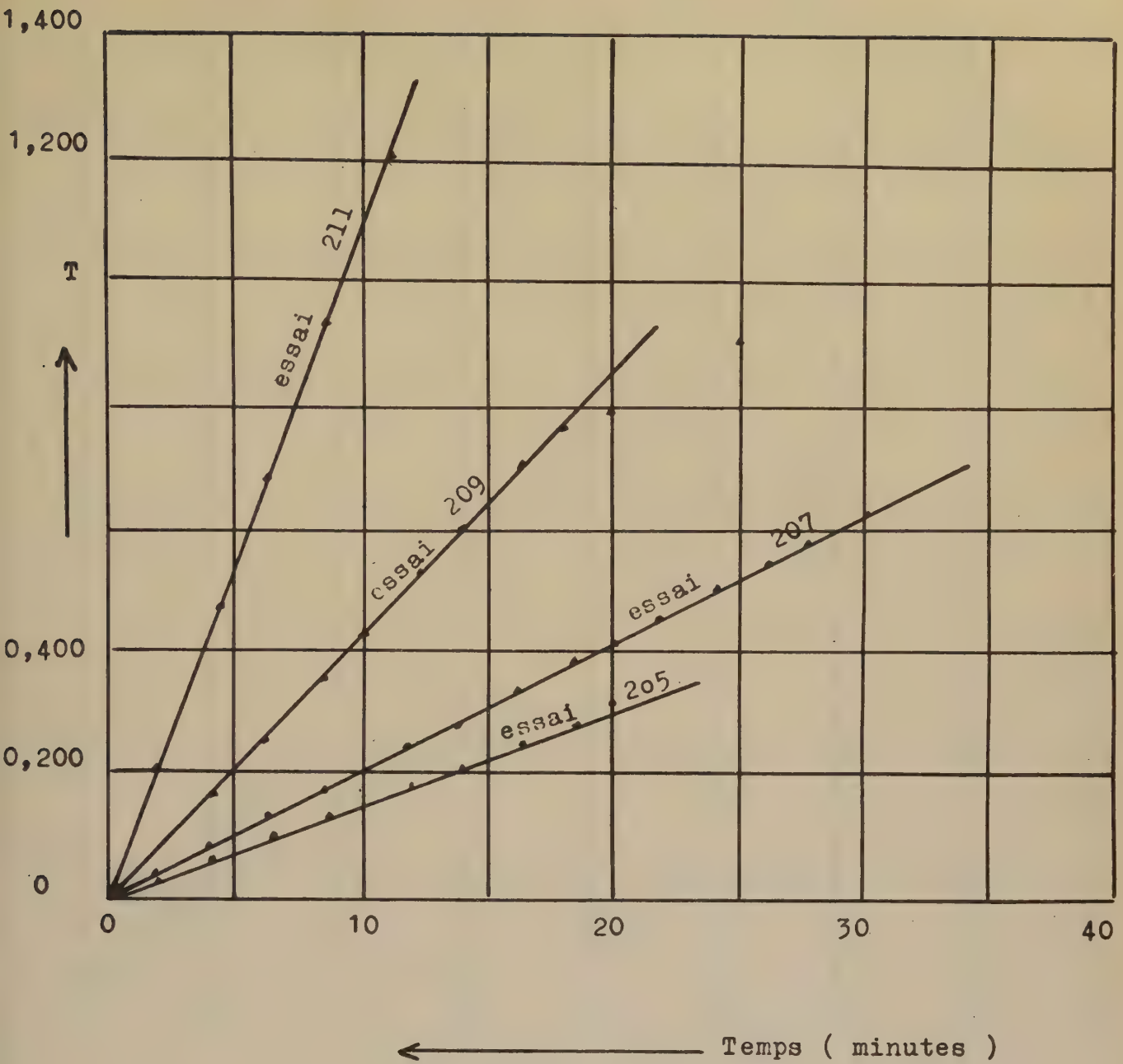


FIGURE 15

Transformées linéaires des essais
de la série 1 .

$$T = \log \frac{p(p_0 - p_e)}{p_0(p - p_e)}$$

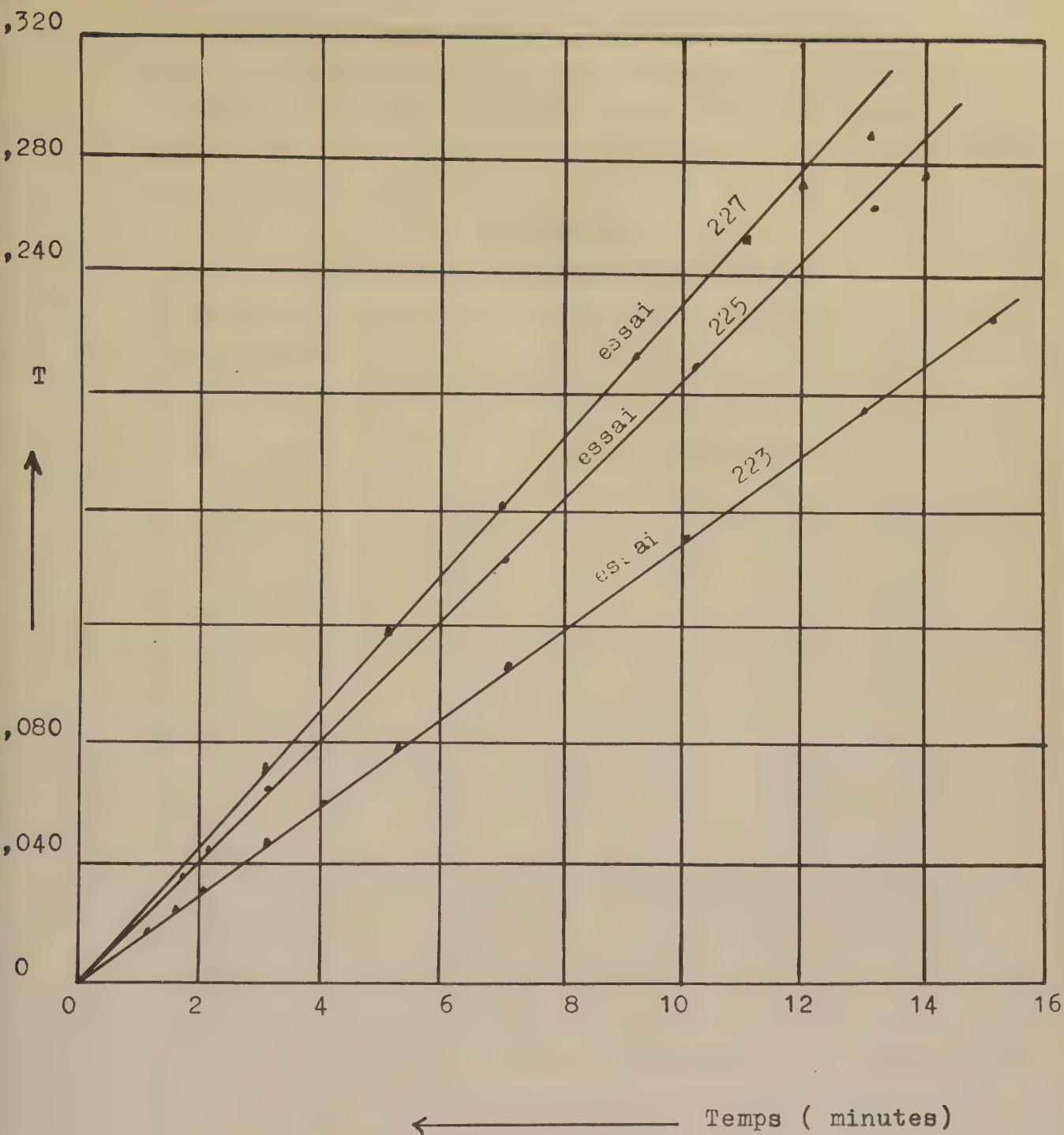


FIGURE 16

Transformées linéaires des essais
de la 2^e série.

$$T = \log \frac{p(p_0 - p_e)}{p_0(p - p_e)}$$

considérée par mm. de mercure. Le volume mort a 25°C de cette enceinte est de 602,9 cm³ et par conséquent on en déduit que "a" est égal à 1,952.10¹⁹ molécules. A partir de ces données, il est possible de donner une valeur approchée de K₁. Les résultats figurent au tableau VIII.

TABLEAU VIII
Valeurs des constantes de vitesses.

Expériences N°	K ₁ N chocs/sec/aire d'une molécule 10 ⁻³	N molécules 10 ¹⁹	K ₁ chocs/sec 10 ¹⁶
205	0,767	3,51	2,69
207	0,775	2,89	2,24
209	0,809	1,94	1,56
211	0,716	1,05	0,75
223	1,09	2,57	2,81
225	1,15	2,25	2,60
227	1,11	2,02	2,23

Dans chaque expériences K₁ est une fonction linéaire de N comme le montre la figure 17. Les deux droites passent par l'origine des coordonnées, et ont respectivement pour pente moyenne 0,78 pour les essais inhibés par le carbone et l'hydrogène et 1,11 pour ceux inhibés par le carbone seul. Il ressort clairement de ce fait que la présence d'hydrogène dans l'adsorbat rend plus difficile l'adsorption du méthane sur la fraction encore libre de la surface, puisque le nombre de chocs efficaces est plus faible.

En attribuant une section de chocs à la molécule de méthane non dissociée, il est possible de calculer le nombre K₁/N_s par unité de surface active.

La théorie cinétique des gaz fournissant le nombre total de chocs, le rapport de ces deux nombres est la probabilité d'adsorption qui permet d'estimer l'énergie d'activation E de l'adsorption du méthane sans dissociation. Le tableau IX ci-dessous résume les différents résultats.

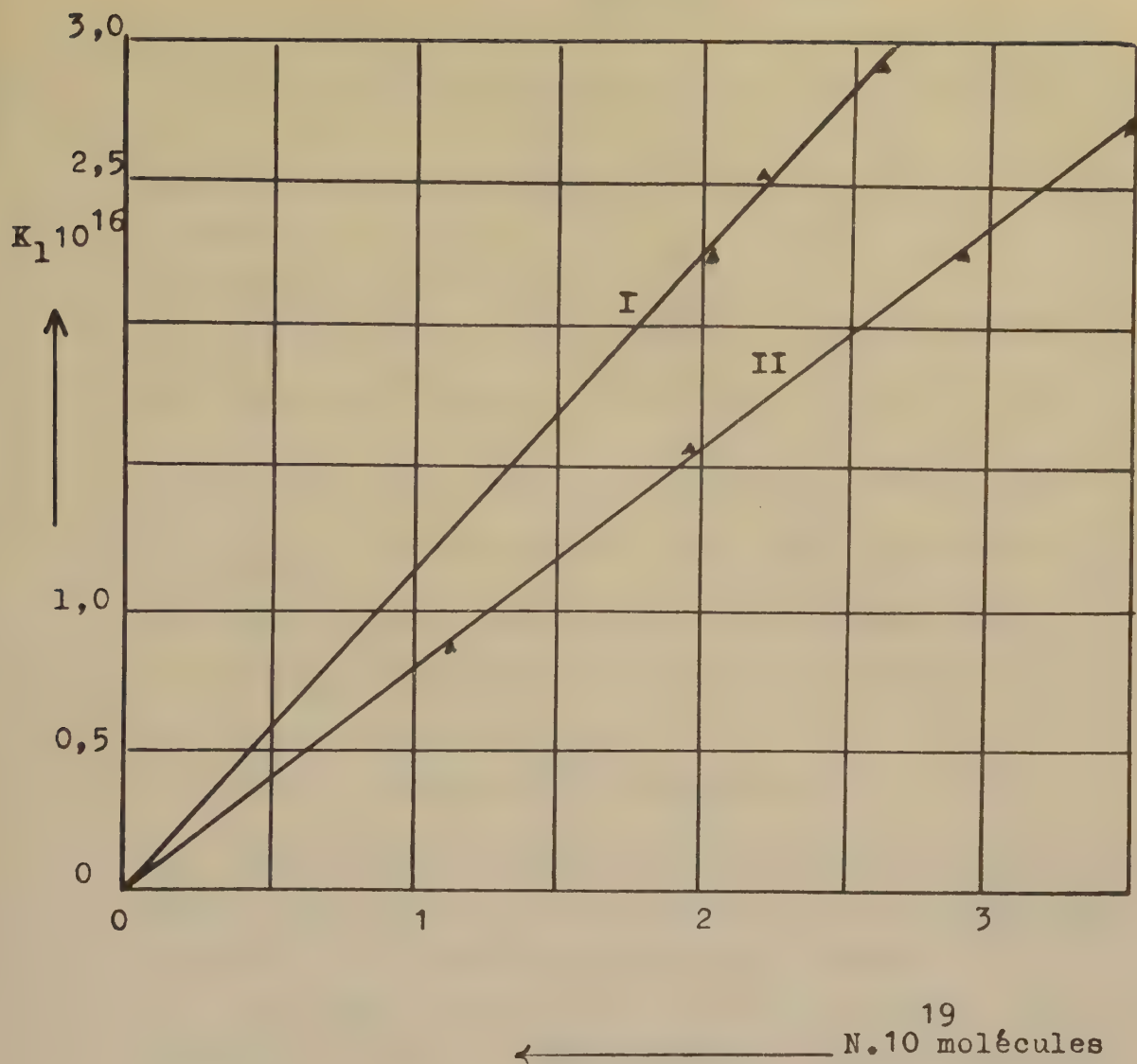


FIGURE 17

Variation de la constante de vitesse
d'adsorption en fonction du nombre de molécules
adsorbées .

- I. En présence de carbone seulement
- II. En présence de carbone et hydrogène.

TABEAU IX

	(1) 10^{-3}	(2) 10^{11}	(3) 10^{20}	(4) 10^{-9}	(5) E
Série 1					
En présence de carbone et d'hydrogène	0,78	1,603	4,922	3,256	17.200
Série 2					
En présence de carbone seul	1,11	2,282	4,922	4,636	16,800

- (1) nombres de chocs efficaces pour l'aire d'une molécule adsorbée,
- (2) nombre de chocs efficaces par cm^2 de surface active,
- (3) nombre de chocs efficaces et non efficaces par cm^2 de surface active,
- (4) probabilité d'adsorption,
- (5) énergie d'activation (calories gramme).

L'énergie d'activation est d'environ 17.000 cal/mol. Elle est légèrement plus élevée en présence de carbone et d'hydrogène, le nombre de chocs efficaces étant plus faibles.

En résumé, et c'est là le point essentiel, le dépôt de carbone seul sur la surface n'influe pas sur la vitesse d'adsorption du méthane. La surface capable d'adsorber ce gaz se trouve seulement réduite. Il est d'ailleurs à remarquer que la diminution après chaque expérience est faible.

Cette diminution d'activité entre deux essais successifs correspond au nombre de centres rendus inactifs par dépôt de carbone. Elle peut être évaluée en pression de méthane (mm Hg). Or la désorption des molécules de méthane adsorbées entraîne comme nous l'avons déjà vu une décomposition complète avec libération d'hydrogène et dépôt de carbone qu'il est possible également d'évaluer en pression de méthane.

TABLEAU X

Expériences N ^{os}	$p_0 - p$ mm Hg	Diminution d'activité mm Hg	Carbone déposé mm Hg	% de carbone inhibiteur
223	1,317			
225	1,154	0,163	1,317	12,4 %
227	1,034	0,120	1,154	10,0 %

Le tableau X montre qu'une faible partie seulement du carbone déposé inhibe les centres actifs. C'est là un fait qui s'interprète en corrélation avec les expériences de Kummer, de Witt et Emmett (³²), ainsi que celles de Michel et Bernier (³³). Il semble que le carbone disparu de la surface puisse diffuser vers l'intérieur, en particulier comme l'ont montré ces derniers auteurs dans le réseau du nickel. Nos essais apportent une confirmation de ce point de vue.

D) Adsorption activée et activité d'un catalyseur.

L'adsorption activée est un des tests de l'activité d'un catalyseur puisqu'elle est un des principaux processus de la catalyse. Mais, comme on vient de le voir, différentes constantes sont nécessaires pour caractériser cette activité. Celle-ci a été déterminée par des essais de synthèse Fischer faites par Perrin et Trambouze (³⁴).

Les volumes adsorbés à saturation en sont une caractéristique. En faisant le rapport pour l'hydrogène et le méthane, il est possible de donner une indication sur la valeur hydrogénante d'un catalyseur; les valeurs pour l'hydrogène sont à elles seules insuffisantes, car il existe de grandes surfaces actives sans pour autant qu'elles soient essentiellement hydrogénantes. Par contre le rapport indique la valeur relative de la liaison H - H par rapport à la liaison C - H. (cf. tableau XI).

TABEAU XI

Rapport des volumes adsorbés à saturation de l'hydrogène et du méthane.

Catalyseurs	H_2/CH_4	Caractéristique
C.I. 40	11,5	très hydrogénant
C.I. 10	6,6	moins hydrogénant

De même, le rapport des temps de demi-adsorption et celui des vitesses d'adsorption sont d'autres caractéristiques qui permettent de distinguer l'activité d'un catalyseur. En effet, pour un même rapport H_2/CH_4 à l'équilibre, il n'est pas à prime abord évident, que le caractère hydrogénant d'un catalyseur lorsque la surface active n'est pas homogène puisse être déterminé par les volumes de gaz adsorbés à saturation. Dans ce cas, les mesures cinétiques donnent de plus précieuses indications. Le tableau XII montre combien l'hétérogénéité de la surface accentue le caractère hydrogénant des plages les plus actives.

TABEAU XII

Vitesses d'adsorption de l'hydrogène et du méthane pour différents catalyseurs.

Température 170°C

Catalyseur: 2 g.

Catalyseurs	H_2			CH_4			H_2/CH_4			Caractéristique
	$p_o - p_e$	$K_1/N(x)$	$t_{1/2}$	$p_o - p_e$	K_1/N	$t_{1/2}$	$p_o - p_e$	K_1/N	$t_{1/2}$	
C.I. 39	1,489	$5,5 \cdot 10^{-3}$	105	0,420	$0,42 \cdot 10^{-3}$	840	3,5	13	$1/8$	peu hydrogénant
C.I. 41	1,890	$9,2 \cdot 10^{-3}$	60	0,300	$0,13 \cdot 10^{-3}$	1560	6,3	71	$1/26$	très hydrogénant

(x) Dans le cas de l'hydrogène, on a pris la constante K_1/N pour la plage la plus active.

Ainsi donc, le test d'adsorption pour mesurer l'activité d'un catalyseur doit tenir compte de l'hétérogénéité de la surface, car la surface active n'a pas en chacun de ses points le même degré d'activité. En d'autres termes il existe à la surface une certaine répartition. (³⁶)

Ce même phénomène a été mis en évidence dans les expériences cinétiques de désorption. Les énergies calculées à partir des vitesses initiales pour les catalyseurs C.I. 39 et C.I. 41 sont presque les mêmes entre 350°C et 450°C; par contre les valeurs absolues des vitesses de désorption sont dans le cas du catalyseur C.I. 41 plusieurs fois celles du C.I. 39. Ce résultat s'interprète de la même façon que précédemment.

Chaque catalyseur possède une répartition de centres actifs dont les énergies de désorption augmentent avec leur activité. Pour un même nombre de molécules adsorbées, ce qui est notre cas, cette répartition peut être différente pour chaque catalyseur. Il semble que pour le catalyseur C.I. 39, il existe beaucoup plus de centres à faible activité alors que pour le C.I. 41, c'est l'inverse; ces centres à faible activité se désorbent rapidement donnant des valeurs importantes de vitesses absolues.

C'est cette répartition des centres actifs plus que leur énergie propre de désorption qui confère au catalyseur son caractère hydrogénant ou non. Une confirmation de ce point de vue est apportée par les résultats obtenus par Trambouze et Perrin (³⁴) en synthèse FISCHER.

TABLEAU XIII

Comparaison des résultats en synthèse Fischer et des résultats de désorption.

	C.I.39	C.I.41
Désorption		
- Energie de désorption (1)	17.600 cal.gr.	16.800 cal.gr.
- répartition des centres actifs (2)	3 à 5	1
Synthèse FISCHER (3)		
- pointé de température ...	195°C	232°C
- taux de contraction	0,35	0,25
- caractéristique	peu hydrogé- nant	très hydrogé- nant

(1) à titre de comparaison, c'est celle de la fraction 450°C - 350°C.

(2) la répartition est calculée approximativement en prenant les valeurs des vitesses du C.I. 41 comme base de référence.

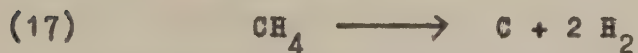
(3) les caractères sur la synthèse Fischer sont celles décrites par Perrin et Trambouze (³⁴).

De ce tableau, il ressort clairement que le catalyseur C.I. 39 est peu hydrogénant, car il doit posséder un grand nombre de centres actifs à faible activité hydrogénante.

Troisième partie

DISSOCIATION DU METHANE

Lors des essais d'adsorption de méthane sous de faibles pressions à 170°C sur les catalyseurs Fischer utilisés, l'analyse de la phase gazeuse y a révélé la présence d'une certaine quantité d'hydrogène. Ce gaz provient de la décomposition partielle du méthane selon les deux types de réactions possibles:



L'équation (18) implique la carburation du catalyseur; l'étude de ces équilibres permet donc d'obtenir des indications sur l'existence de ce carbure et éventuellement d'en calculer la chaleur de formation. ⁽³⁷⁾

L'importance attribuée au carbure qu'il soit de nickel, de cobalt ou de fer dans les catalyseurs de la synthèse FISCHER est bien connue. FISCHER lui-même (³⁸) et bien d'autres expérimentateurs (³⁹) ont cru que ce composé sert d'intermédiaire dans la formation des hydrocarbures. Certains brevets (⁴⁰) attribuent à une carburation préalable des catalyseurs les bons rendements obtenus en synthèse. Dans un article récent, Köbel et Engelhardt (⁴¹) passent en revue les principaux travaux effectués sur le mécanisme de la synthèse Fischer, en particulier sur la théorie de la formation des carbures comme intermédiaires de la synthèse, mais tous ces travaux laissent encore la question en suspens et aucune expérience concluante ne permet d'étayer cette théorie.

La dissociation catalytique du méthane a fait l'objet de peu de travaux intéressants dans le domaine de température de la synthèse; généralement les essais ont été effectués à des pressions et à des températures égales ou supérieures à un atmosphère et à 450°C (⁴²); seuls Scheffer, Dokkum et Al (⁴³) ont travaillé entre 340° et 600°C. Selon eux, les deux réactions mentionnées plus haut coexistent. A partir de 420°C, le carbure de nickel ne serait plus stable et la réaction (17) subsisterait seule; par contre au-dessous de 420°C, il se formerait un composé Ni_xC stable. Schmidt (⁴⁴) a essayé de l'obtenir en faisant passer du méthane sur du nickel réduit. L'analyse chimique et l'examen aux rayons X n'ont révélé aucun carbure.

Pourtant les carbures de cobalt, de fer ou de nickel ont été préparés en faisant agir de l'oxyde de carbone sur le métal réduit pur ou dilué au sein d'une masse de contact. C'est ainsi qu'à côté de Fe_3C stable au-dessous de 600°C, un carbure supérieur Fe_2C fut trouvé par Fischer et Bahr (⁴⁵). Préparé par Glud, et ses collaborateurs (⁴⁶), il fut identifié aux rayons X par Hofmann et Groll (⁴⁷) ainsi que par Tutiya (⁴⁸) et par Bahr et Jessen (⁴⁹). De plus, deux types de structure furent mis en évidence : un carbure hexagonal et un carbure cubique. La forme hexagonale serait l'élément actif d'après certains auteurs et l'addition de cuivre à la masse de contact permettrait d'augmenter la stabilité de ce système cristallin (⁵⁰). Les essais de carburation du cobalt

par l'oxyde de carbone ont montré selon Bahr et Jessen (⁵¹) l'existence d'un carbure Co_2C aisément hydrogénable. Les travaux repris par Hofer et Peebles (⁵²) ainsi que par Weller, Hofer et Anderson (⁵³) ont permis d'attribuer à ce carbure une structure hexagonale compacte: sur le nickel, l'oxyde du carbone réagit en donnant le carbure Ni_3C (⁵⁴). Stable à 270°C , il se décompose lorsque la température augmente, en donnant du carbone libre plus ou moins rapidement suivant le support et les promoteurs présents dans le catalyseur (⁵⁵). Aisément hydrogénable à partir de 180°C , il présente une structure hexagonale compacte confirmée par plusieurs auteurs (⁵⁶).

Tous ces carbures ont été obtenus par action directe de l'oxyde de carbone sur le métal réduit ou sur un catalyseur réduit de composition plus complexe. Ils semblent être très facilement hydrogénables, ils pourraient ainsi selon les conceptions de Fischer former les radicaux $-\text{CH}_2-$ nécessaires à la synthèse des paraffines. Pour en apporter la preuve, il est nécessaire d'étudier l'activité de ces catalyseurs carburés en synthèse Fischer ou Sabatier. Bahr avait bien trouvé que sur un catalyseur carburé, il y a d'abord inhibition de la synthèse Sabatier. Au lieu de méthane, il se forme en premier lieu du gaz carbonique, puis au bout d'un certain temps seulement du méthane et de l'eau. Craxford (⁵⁷) en étudiant la structure des catalyseurs constate que leur activité est liée non à la présence de cobalt massif, mais à des couches d'atomes de cobalt dispersés dans le support du catalyseur. Ce sont ces atomes qui adsorbent chimiquement l'oxyde de carbone; l'hydrogène présent éliminerait l'oxygène sous forme d'eau et réagirait avec le carbone adsorbé pour donner le groupe $-\text{CH}_2-$ élément de la chaîne des hydrocarbures. Une démonstration directe de l'inactivité du carbure compact a été donnée par Perrin (⁶⁰) et par Anderson et ses collaborateurs (⁵³): un catalyseur carburé est inactif en synthèse, même une carburation partielle inhibe fortement l'activité; après hydrogénation, il ne retrouve pas son activité première. De plus (⁵³) une masse de contact non carburée avant synthèse ne présente aux rayons X aucune trace de carbure après utilisation. Inversement, le carbure d'un catalyseur carburé ne disparaît pas au cours

de la synthèse. Enfin Emmett, Kummer et Witt (⁵⁸) en employant un carbone ^{14}C ont montré que le carbure n'était pas un intermédiaire de la synthèse. Ils ont carburé préalablement leur masse de contact au fer ou au cobalt avec ^{14}CO ; lorsqu'ils ont utilisé ce catalyseur en synthèse Fischer avec le gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$, ils n'ont pas trouvé des hydrocarbures radioactifs en grandes quantités. La carburation par CO normal a été également faite; les hydrocarbures obtenus avec le mélange $^{14}\text{CO} + \text{H}_2$ ont été dans ce cas très radioactifs. Les auteurs ont évalué que la participation du carbure ne peut être supérieure à 10 %.

Tous les travaux sur la carburation par l'oxyde de carbone montrent que le carbure compact obtenu est inactif. Mais ces études sont faites dans des conditions expérimentales éloignées de celles de la synthèse Fischer. En effet, les phénomènes d'adsorption de l'hydrogène dont nous avons montré toute l'importance dans la deuxième partie sont complètement négligés. Pour obtenir des conclusions valables sur le mécanisme de la synthèse Fischer, il est nécessaire d'étudier l'action de l'oxyde de carbone en présence d'hydrogène. La dissociation du méthane offre à cet égard des conditions un peu analogues; car non seulement le méthane libère de l'hydrogène, mais encore il peut participer directement à la synthèse Fischer au même titre que l'oxyde de carbone (^{57, 59, 60}). Ainsi donc l'étude de la dissociation du méthane donne des résultats intéressants sur l'existence ou non d'un carbure actif de la synthèse et les conclusions qui en découlent peuvent être étendues à l'ensemble de la synthèse Fischer.

Pour y parvenir, il est nécessaire d'étudier à la fois l'équilibre et la cinétique des réactions (17) et (18).

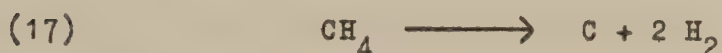
Chapitre I

Equilibres de la dissociation du méthane.

Pour pouvoir affirmer que le nickel d'une masse catalytique est carburé en présence de méthane, selon le schéma de la réaction (18), il est nécessaire de comparer les résultats d'une dissociation thermique en absence de toute masse de contact avec ceux d'une dissociation étudiée en présence de ce catalyseur au nickel.

A) -Dissociation du méthane en absence de toute masse de contact.

Cette dissociation n'a pas besoin d'être étudiée expérimentalement, mais les pourcentages d'hydrogène et de méthane ont été calculés d'après les valeurs des constantes d'équilibre de la réaction :



données par le National Bureau of Standard.

Cette réaction a lieu avec augmentation d'une molécule gramme. Lorsque l'enceinte a un volume constant, la pression totale augmente et à l'équilibre, la pression finale P est supérieure à la pression initiale P_0 d'une quantité égale à la moitié des molécules de méthane décomposées. On peut donc écrire les deux équations suivantes :

$$(19) \quad P = p_1 + p_2$$

$$(20) \quad P = p_0 + \frac{p_1}{2}$$

p_1 et p_2 représentent les pressions partielles d'hydrogène et de méthane à l'équilibre.

La constante d'équilibre à volume constant est égale à :

$$(21) \quad K_v = \frac{(c_1)^2}{c_2}$$

c_1 et c_2 étant les concentrations de l'hydrogène et du méthane dans le volume constant V . Elles représentent le nombre de molécules par unité de volume, d'où :

$$c_1 = \frac{n_1}{V} \quad \text{et} \quad c_2 = \frac{n_2}{V}$$

Mais on peut écrire d'après la loi des gaz parfaits les relations suivantes :

$$c_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{p_1}{RT} \quad c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{p_2}{RT}$$

d'où

$$(22) \quad K_v = \frac{(p_1)^2}{p_2} \cdot \frac{1}{RT}$$

La constante d'équilibre à volume constant K_v est reliée à celle à pression constante K_p par l'identité suivante :

$$(23) \quad K_v = K_p (RT)^{-\nu}$$

ν étant la somme algébrique des coefficients stoechiométriques de la réaction envisagée.

On obtient :

dans le cas de la réaction (17),

$$(24) \quad K_v = \frac{K_p}{RT}$$

d'où

$$(25) \quad K_p = K_v RT = \frac{(p_1)^2}{p_2}$$

En tenant compte des équations (19) et (20) on a :

$$(26) \quad \begin{aligned} p_1 &= 2(P - P_o) & p_2 &= 2 P_o - P \\ \% H_2 &= \frac{200(P - P_o)}{P} & \% CH_4 &= \frac{100(2P_o - P)}{P} \end{aligned}$$

$$(27) \quad K_p = \frac{4(P - P_o)^2}{2 P_o - P}$$

En résolvant cette dernière équation par rapport à P, on a :

$$(28) \quad \begin{aligned} 4P^2 + P(K_p - 8P_o) + 2P_o(2P_o - K_p) &= 0 \\ P &= \frac{8P_o - K_p + \sqrt{K_p(K_p + 16P_o)}}{8} \end{aligned}$$

Seule cette racine a une signification physique, car l'autre donnerait une valeur de P plus petite que P_o , ce qui est impossible. Connaissant P_o et K_p , il est facile de déduire les valeurs de P, p_1 , p_2 , $\% H_2$ et $\% CH_4$. K_p est déterminé d'après la droite (cf. figure 18)

$$\log K_p = \frac{A}{T} + B$$

sur les données suivantes (62).

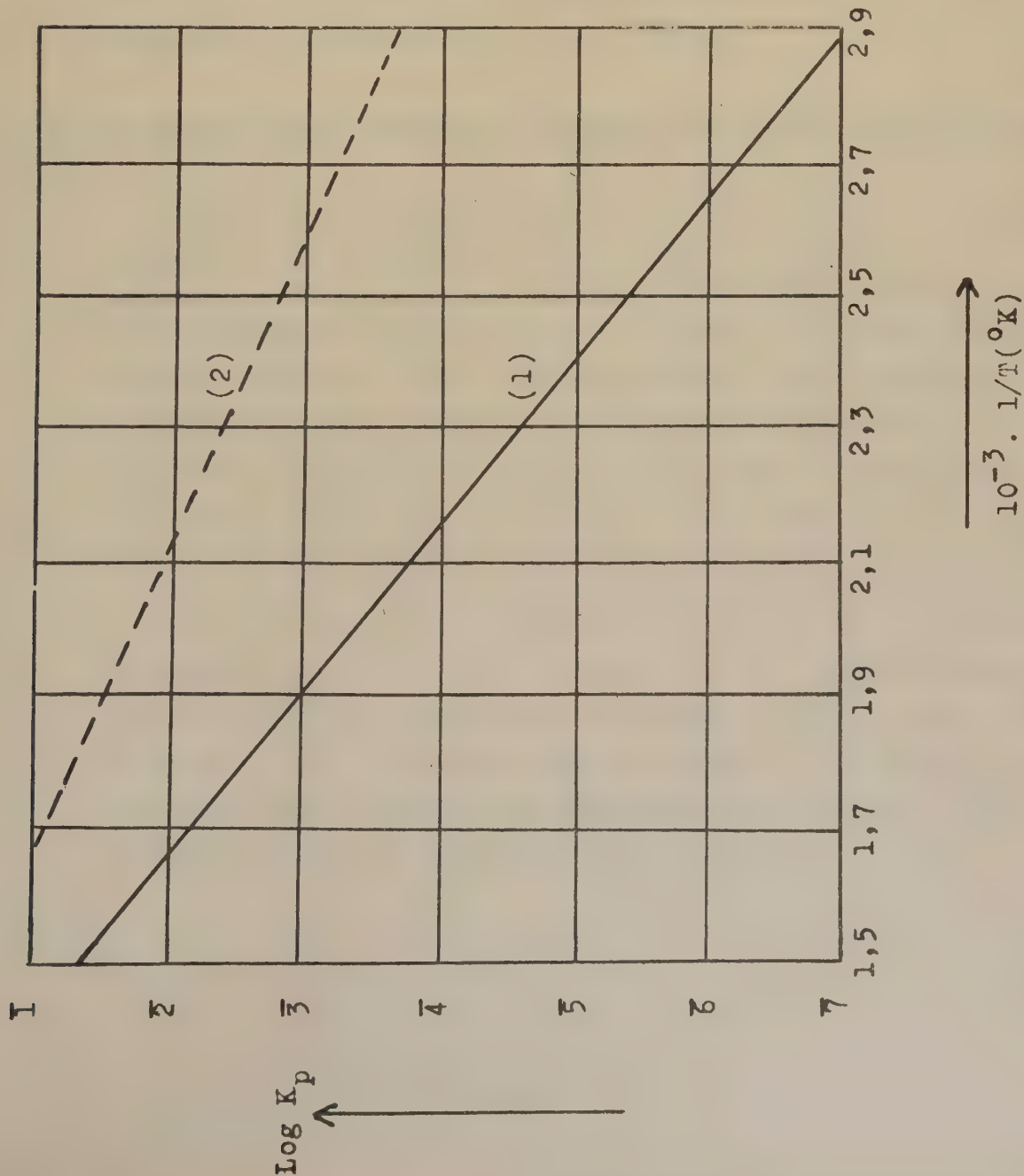


Figure 18.

$\text{Log } K_p$ en fonction de $1/T(^{\circ}\text{K})$

(1) d'après les données thermodynamiques de l'équation (62)



(2) d'après les travaux de Scheffer, Dokkum et Al (43) sur l'équation



TABLEAU XIV

T°K	350	400	450	500	600
log K _p	$\overline{7,06}$	$\overline{6,51}$	$\overline{5,65}$	$\overline{4,58}$	$\overline{2,00}$

La pression initiale P_0 est déterminée par le nombre de molécules de méthane introduites dans l'enceinte et le volume constant de celle-ci à une température donnée. Les résultats consignés dans le tableau XV et portés sur la figure 19 ont été calculés en prenant un nombre de molécules de méthane et un volume constant égaux à ceux de nos essais en présence d'un catalyseur, soit 1,53 cm³ N. T. P. de méthane et un volume mort variant légèrement avec la température de 662 à 654 cm³.

B) -Dissociation du méthane en présence d'un catalyseur au nickel.

Les expériences furent faites sur un catalyseur au nickel préparé selon la technique déjà décrite et dénommé C.I. 42. Deux grammes de cette masse de contact, pesés avant réduction, sont réduits à 450°C pendant 3 heures au terme d'une montée de température de deux heures et quart. Après désorption à 450°C pendant 36 heures, la température de l'ampoule de catalyse est ramenée à 25°C. On introduit alors 1,53 cm³ N. T. P. de méthane correspondant à une certaine pression P_0 . L'adsorption ou la décomposition de ce gaz produit une diminution ou une augmentation de pression mesurée à la jauge de MacLeod. La conductibilité thermique du mélange permet à chaque instant avec une précision de l'ordre de 1 % de connaître la composition de la phase gazeuse quand les jauges Pirani ont été préalablement étalonnées pour le mélange binaire H₂-CH₄. La vapeur d'eau et le gaz carbonique pouvant provenir de la décomposition du catalyseur par chauffage sont éliminés par un piège à -78°C et un absorbeur contenant des pastilles de potasse.

TABLEAU XV

DISSOCIATION DU METHANE

à volume constant et en absence de toute masse de contact.

Volume mort : 662 - 654 cm³

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
T°	T°	$\frac{I}{T}$	Log Kp	Kp	P ₀	P	P ₁	P ₂	H ₂	CH ₄
C°	K°	$10^{-3} \frac{I}{K^0}$			10^{-3} atmosphères				%	%
112	385	2,59	$\overline{6}$ 18	$1,5 \cdot 10^{-6}$	2,318	2,347	0,058	2,289	2,5	97,5
143	416	2,43	$\overline{6}$ 82	$6,6 \cdot 10^{-6}$	2,322	2,382	0,120	2,262	5,0	95
171	444	2,25	$\overline{5}$ 54	$3,5 \cdot 10^{-5}$	2,324	2,462	0,276	2,186	11,2	88,8
199	472	2,11	$\overline{4}$ 08	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2,327	2,575	0,496	2,079	19,2	80,8
225	498	2,00	$\overline{4}$ 52	$3,3 \cdot 10^{-4}$	2,329	2,728	0,798	1,930	29,2	70,8
252	525	1,90	$\overline{4}$ 96	$9,1 \cdot 10^{-4}$	2,333	2,956	1,246	1,711	42,1	57,9
287	560	1,785	$\overline{3}$ 28	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,337	3,179	1,682	1,497	52,9	47,1
222	495	2,02	$\overline{4}$ 48	$3,0 \cdot 10^{-4}$	2,329	2,711	0,764	1,947	28,1	71,9
250	525	1,90	$\overline{4}$ 95	$8,9 \cdot 10^{-4}$	2,332	2,955	1,246	1,709	42,1	57,9
206	479	2,08	$\overline{4}$ 27	$1,9 \cdot 10^{-4}$	2,461	2,775	0,628	2,147	22,2	77,8
250	525	1,90	$\overline{4}$ 95	$8,9 \cdot 10^{-4}$	2,468	3,106	1,276	1,830	41	59
140	413	2,42	$\overline{6}$ 84	$6,9 \cdot 10^{-6}$	2,455	2,514	0,118	2,396	4,6	95,6

L'ordre adopté est celui des essais faits en présence du catalyseur.

P₀ : pression initiale P : pression finale à l'équilibre

P₁, P₂ : pressions partielles d'hydrogène et de méthane à l'équilibre. Les colonnes (10) et (11) représentent la composition des gaz à l'équilibre.

Une première série d'expériences a été faite à des températures en dessous de 25°C . Après chaque essai, la température de l'ampoule de catalyse est abaissée par un mélange réfrigérant approprié :

0°	Eau et glace.
-23°	Tétrachlorure solide et liquide.
-46°	Monochlorobenzène solide et liquide.
-78°	Acétone et carboglace.
-195°	Azote liquide.

Une deuxième série d'expériences a été faite à des températures au-dessus de 25°C en chauffant l'ampoule au moyen d'un four électrique. Pour chaque essai, au cours de la montée d'un palier de température au suivant, les pressions furent notées et l'analyse des gaz effectuée; à température constante, l'équilibre n'est souvent atteint qu'au bout de 60 heures lorsque la pression et la composition de la phase gazeuse ne varient plus.

Les résultats contenus dans le tableau XVI et XVII se rapportent aux états d'équilibres.

1° Essais à des températures en dessous de 25°C (cf. tableau XVI).

On constate que le méthane s'adsorbe lorsque la température s'abaisse. La quantité adsorbée atteint à -86°C environ $0,215\text{ cm}^3$ pour $1,53\text{ cm}^3$ injecté; elle est complète à -195°C puisqu'à cette température, il y a condensation des molécules de méthane. L'adsorption est instantanée à -86°C sans qu'il y ait dissociation du méthane comme le montre l'analyse de la phase gazeuse. Dans ce domaine de température, l'adsorption présente les caractères d'une adsorption physique.

TABLEAU XVI

ADSORPTION ET DISSOCIATION DU METHANE

à volume constant et en présence d'un catalyseur au nickel.

Essais à des températures en dessous de 25°C

Volume mort : 664-676 cm³

Poids du catalyseur C.I.42 : 2 gr.

(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8)

T°	T°	P ₀	P'	P' ₁	P' ₂	H ₂	CH ₄
C°	K°	10 ⁻³ atmosphères				%	%
25	298	2,302	2,250	0	2,250	0	100
0	273	2,295	2,236	0	2,236	0	100
-23	250	2,288	2,210	0	2,210	0	100
-46	227	2,282	2,184	0	2,184	0	100
-86	187	2,261	1,944	0	1,944	0	100
-195	78	2,074	0,003	0	0,003	0	100
25	298	2,302	2,256	0	2,256	0	100

L'ordre adopté est celui des essais.

P₀ : pression initiale

P' : pression finale de la phase gazeuse
à l'équilibre.

P'₁, P'₂ : pressions partielles de H₂ et de CH₄
à l'équilibre.

Les colonnes (7) et (8) représentent la composition
de la phase gazeuse à l'équilibre.

TABLEAU XVII

ADSORPTION ET DISSOCIATION DU METHANE
à volume constant et en présence d'un catalyseur au nickel.
Essais à des températures au-dessus de 25°C.

Volume mort : 664 - 654 cm³

Poids du catalyseur C.I.42 : 2 gr.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
T°	T°	P ₀	P'	P' ₁	P' ₂	H ₂	CH ₄
C°	K	10 ⁻³ atmosphères				%	%
25	298	2,302	2,256	0	2,256	0	100
50	323	2,309	2,256	0	2,256	0	100
112	385	2,318	1,250	0,020	1,250	1,6	98,4
143	416	2,322	1,086	0,050	1,036	4,6	95,4
171	444	2,324	1,148	0,114	1,034	10	90
199	472	2,327	1,194	0,215	0,979	18	82
225	498	2,329	1,181	0,354	0,826	30	70
252	525	2,335	1,276	0,564	0,712	44,2	55,8
après une première oxydation			P''	P'' ₁	P'' ₂		
287	560	2,337	1,789	0,953	0,835	53,3	46,7
après une deuxième oxydation			P'''	P''' ₁	P''' ₂		
250	523	2,332	1,844	0,760	1,084	41,2	58,8
222	495	2,329	1,668	0,487	1,181	29,2	70,8
après une troisième oxydation			P''''	P'''' ₁	P'''' ₂		
206	479	2,461	2,581	0,516	2,065	20	80
250	523	2,468	2,927	1,170	1,757	40	60
140	413	2,455	2,300	0,087	2,212	3,8	96,2

L'ordre adopté est celui des essais.

P₀ : pression initiale

P', P'', P''', P'''' : pressions finales de la phase gazeuse à l'équilibre avant et après plusieurs oxydations.

P'₁, P''₁ ... P'₂, P''₂ ... : pressions partielles d'hydrogène et de méthane à l'équilibre avant et après plusieurs oxydations.

2° Essais à des températures au-dessus de 25°C (cf. tableau XVII).

A 25°C et à 50°C, on ne constate ni adsorption ni dissociation. A 112°C, l'adsorption est déjà importante; mais la vitesse est très faible; l'équilibre n'est obtenu qu'après 60 heures. L'analyse de la phase gazeuse révèle une légère dissociation (1,6 % d'hydrogène).

Dans les essais aux températures plus élevées, trois faits principaux se dégagent :

- 1) le pourcentage d'hydrogène dans la phase gazeuse augmente avec la température.
- 2) la pression finale à l'équilibre P' diminue d'abord avec la température, passe par un minimum, puis remonte lentement.
- 3) l'équilibre à chaque température est atteint de plus en plus rapidement au fur et à mesure que la température de l'essai est plus élevée.

La première série du tableau XVII indique les résultats des essais avant oxydation du catalyseur. Les valeurs des pressions et des analyses indiquées sur ce tableau sont celles obtenues à l'équilibre.

C) -Comparaison entre la dissociation du méthane en absence et en présence d'un catalyseur.

Le tableau XVIII montre le pourcentage d'hydrogène de la phase gazeuse dans le cas de la dissociation en l'absence de toute masse de contact (colonne 3) et en présence d'un catalyseur (colonne 4). A toute température, les valeurs calculées et expérimentales coïncident aux erreurs d'expériences près. La figure 19 reproduit ces résultats : les points expérimentaux se trouvent sur la courbe théorique. La conclusion s'impose : la décomposition du méthane est indépendante de l'adsorption, c'est-à-dire du nombre de centres actifs de la masse de contact. On peut écrire les relations suivantes :



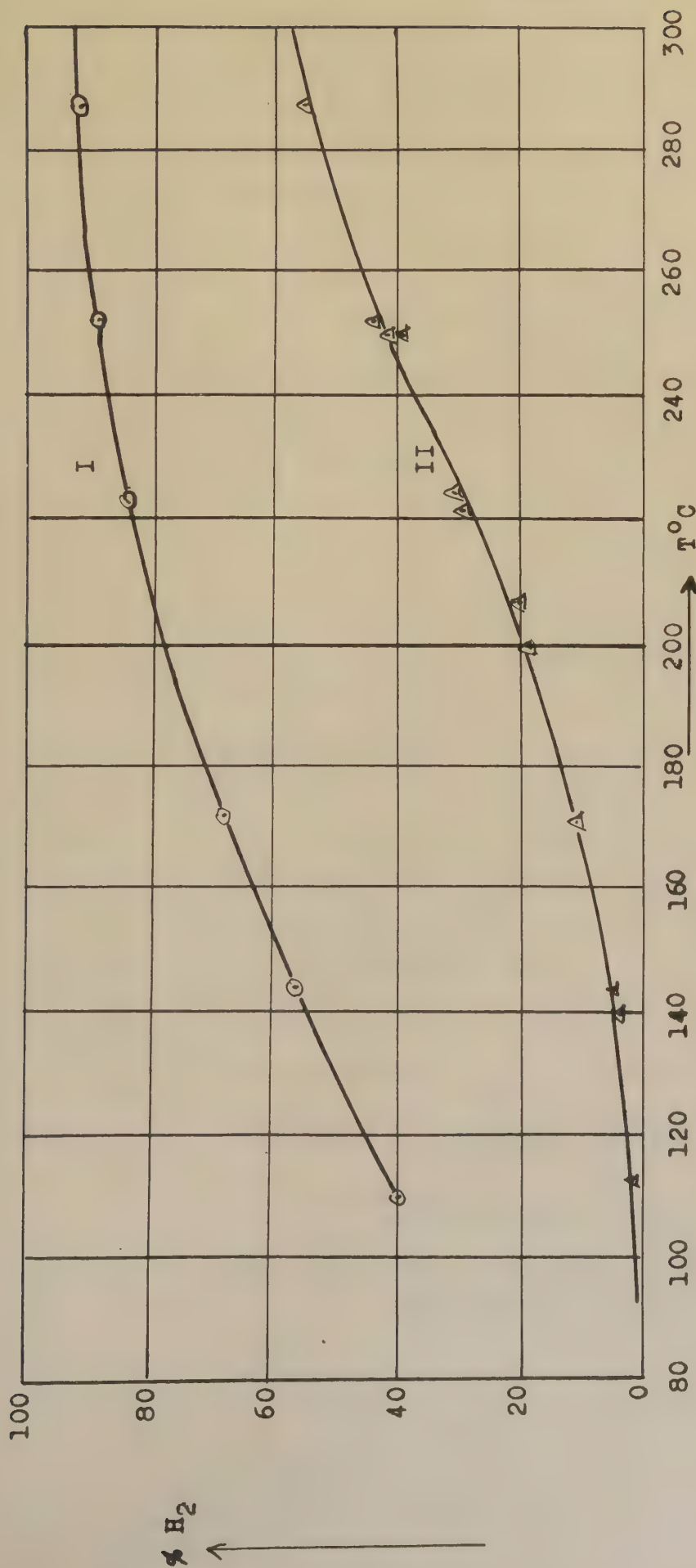


Figure 19

Evolution de la composition de la phase gazeuse

courbe I : selon les données de Scheffer, Dokkum et Al (43)

courbe II : selon les valeurs calculées en absence de toute masse de contact
(les points Δ représentent les valeurs expérimentales obtenues en présence d'un catalyseur au nickel avant et après oxydation).

TABLEAU XVIII

Comparaison de la composition de la phase gazeuse entre la dissociation du méthane en l'absence et en présence d'un catalyseur et celle prévue par la réaction de carburation.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
	T°	H ₂	H ₂	H ₂
	C°	%	%	%
avant oxydation	112	2,5	1,6	40,3
	143	5,0	4,6	56
	171	11,2	10	67,6
	199	19,2	18	76,8
	225	29,2	30	83,3
	252	42,1	44,2	88,3
après une première oxydation	287	52,9	53,3	92,6
après une deuxième oxydation	250	42,1	41,2	
	222	28,1	29,2	
après une troisième oxydation	206	22,2	20	
	250	41	40	
	140	4,6	3,8	

(3) H₂ % en absence de toute masse de contact.
(tableau XV, colonne 10)

(4) H₂ % en présence d'un catalyseur au nickel
(tableau XVII, colonne 7)

(5) H₂ % calculé d'après la réaction de carburation
(tableau XIX, colonne 10)

$$(29) \quad \frac{p_1}{P} = \frac{p'_1}{P'}$$

$$\frac{p_2}{P} = \frac{p'_2}{P'}$$

d'où :

$$(30) \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{p'_1}{p'_2} = B = \text{cte.}$$

P et P' expriment les pressions totales de la phase gazeuse en absence et en présence d'un catalyseur; p_1 et p'_1 , p_2 et p'_2 les pressions partielles d'hydrogène et de méthane dans les deux cas. B est une constante pour une température donnée et pour une pression initiale P_0 .

Une vérification de la relation (30) a été donnée en oxydant le catalyseur à plusieurs reprises par de la vapeur d'eau. Les résultats sont consignés dans le tableau XVII et la comparaison des pourcentages d'hydrogène est faite dans le tableau XVIII : il en ressort qu'à chaque température, la relation (30) est exacte et que B est indépendant du nombre des centres actifs. On peut écrire :

$$(30) \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{p'_1}{p'_2} = \frac{p''_1}{p''_2} \dots = B = \text{cte.}$$

Cette équation exprime clairement que le catalyseur n'intervient pas dans l'équilibre de dissociation; la réaction de carburation (18) n'a donc pas lieu; en effet l'équilibre de la dissociation serait modifié; les pourcentages d'hydrogène dans la phase gazeuse seraient nettement supérieurs à ceux prévus par la dissociation en absence de toute masse de contact. Le carbone

libéré n'entre pas dans une combinaison dont la formation impliquerait une nette variation d'énergie libre. Il doit être même considéré comme un carbone du type graphite. Toute autre variété cristalline aurait entraîné un chagement d'entropie de la réaction, et par conséquent une modification de la composition de la phase gazeuse.

Enfin Scheffer, Dokkum et Al (⁴³) ont donné pour la réaction de carburation (18) l'équation suivante :

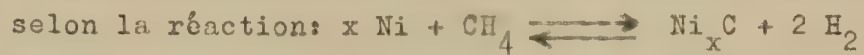
$$(31) \quad \log K_p = - \frac{2,174}{T} + 2,589.$$

Les valeurs de K_p ont été calculées pour les différentes températures de nos essais et un dépouillement suivant la méthode exposée dans le paragraphe A a été fait (cf. tableau XIX). La comparaison des pourcentages d'hydrogène ainsi obtenue (tableau XVIII, colonne 5) avec ceux de la dissociation en absence ou en présence d'un catalyseur confirme nos résultats. Comme prévu la dissociation du méthane en présence d'un carbure de nickel serait plus poussée. Ce qui n'est pas notre cas. Aucune carburation du catalyseur n'existe. Cette étude apporte une confirmation aux calculs faits récemment par Kummer, Browning, Emmett (⁶³) concernant la possibilité thermodynamique d'une participation de Fe_2C comme stade intermédiaire de la synthèse Fischer. Leur calcul permettait de conclure que celle-ci ne pouvait avoir lieu.

TABLEAU XIX

DISSOCIATION DU METHANE

à volume constant avec formation d'un carbure de nickel



d'après les données de Scheffer, Dokkum et Al (⁴³)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
T°	T°	1/T	Log Kp	Kp.	P ₀	P	p ₁	p ₂	H ₂	CH ₄
C°	K°	10 ⁻³ /K°				10 ⁻³ atmosphères			%	%
112	385	2,59	$\overline{4}$ 943	8,77 10 ⁻⁴	2,318	2,929	1,182	1,727	40,3	59,7
143	416	2,43	$\overline{3}$ 364	2,31 10 ⁻³	2,322	3,226	1,808	1,418	56	44
171	444	2,25	$\overline{3}$ 693	4,94 10 ⁻³	2,324	3,513	2,378	1,135	67,6	32,4
199	472	2,11	$\overline{3}$ 984	9,64 10 ⁻³	2,327	3,779	2,904	0,875	76,8	23,2
225	498	2,00	$\overline{2}$ 224	1,67 10 ⁻²	2,329	3,994	3,330	0,664	83,3	16,7
252	525	1,90	$\overline{2}$ 449	2,81 10 ⁻²	2,333	4,179	3,692	0,487	88,3	11,7
287	560	1,78	$\overline{2}$ 707	5,09 10 ⁻²	2,337	4,354	4,034	0,320	92,6	7,4

P₀ : pression initiale

P : pression finale de la phase gazeuse à l'équilibre.

p₁, p₂ : pressions partielles d'hydrogène et de méthane à l'équilibre.

Les colonnes (10) et (11) représentent la composition des gaz à l'équilibre.

Chapitre II

Etude des phases gazeuses et adsorbées à l'équilibre.

La composition de la phase gazeuse est la même en absence ou en présence d'un catalyseur, le catalyseur facilite la formation de l'équilibre, mais n'intervient pas dans la réaction de dissociation du méthane. Par contre, les valeurs des pressions totales et partielles varient par suite des phénomènes d'adsorption. La pression partielle d'hydrogène (cf. figure 20) dans les deux cas croît avec la température. Elle indique la dissociation du méthane; celle-ci comme nous l'avons vu est d'autant plus importante que la température est plus élevée. Par contre, la pression partielle de méthane dans la phase gazeuse en présence d'un catalyseur (cf. figure 21) présente un palier entre 140°C et 160°C , puis continue à décroître au dessus de cette température. Il y a d'abord adsorption de méthane jusqu'à 160° , puis adsorption et dissociation. C'est ce que la courbe de la pression totale (cf. figure 22) fait bien ressortir avec son minimum à 140°C . A cette température, l'adsorption est à peu près le seul phénomène.

Si nous admettons -- ce n'est qu'une hypothèse -- que l'équilibre de la composition des gaz est le même en phase adsorbée qu'en phase gazeuse, les nappes comprises entre les deux courbes des figures 20, 21 et 22 représentent la phase adsorbée d'hydrogène, de méthane et la phase adsorbée totale. La figure 22 reproduit leurs évolutions et il est aisé de constater que la pression partielle d'hydrogène (courbe 1) augmente tandis que celle du méthane (courbe 2) passe par un maximum à 140°C . Cette représentation n'est cependant pas tout à fait exacte, car elle ne tient pas compte des phénomènes de dissociation des molécules dans la phase adsorbée, phénomènes qui ont été particulièrement mis en évidence par les expériences de Wright et Taylor (²⁹), de Morikawa (⁶⁵) et de Kemball (⁶⁶). Mais il est possible de calculer les quantités de carbone et d'hydrogène qui se trouvent sur le catalyseur; dans ce cas, on ne fait aucune hypothèse sur l'état des molécules adsorbées.

../...

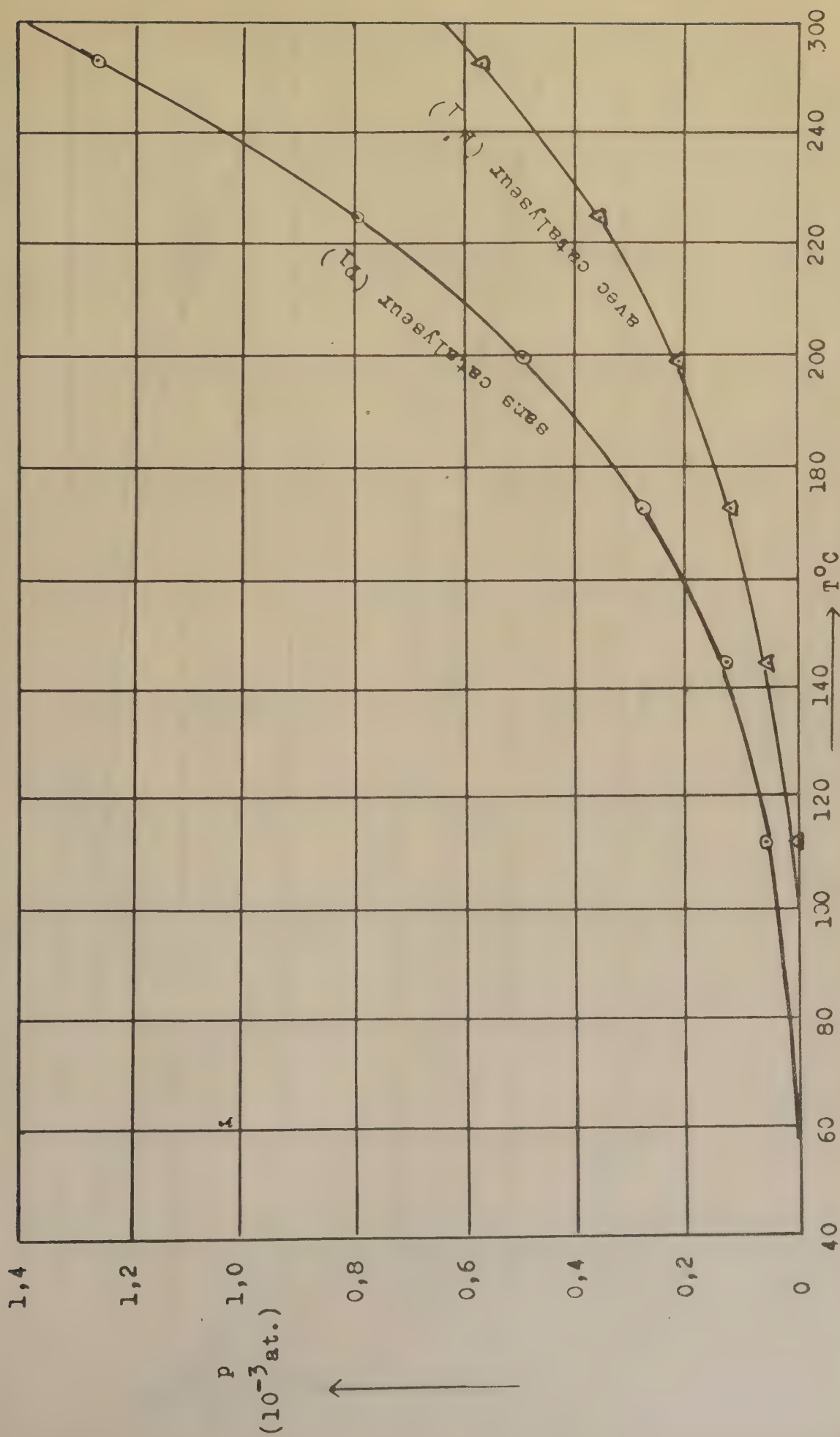


Figure 20

Evolution de la pression partielle d'hydrogène de la phase gazeuse en absence (P_1) et en présence d'un catalyseur (P'_1).

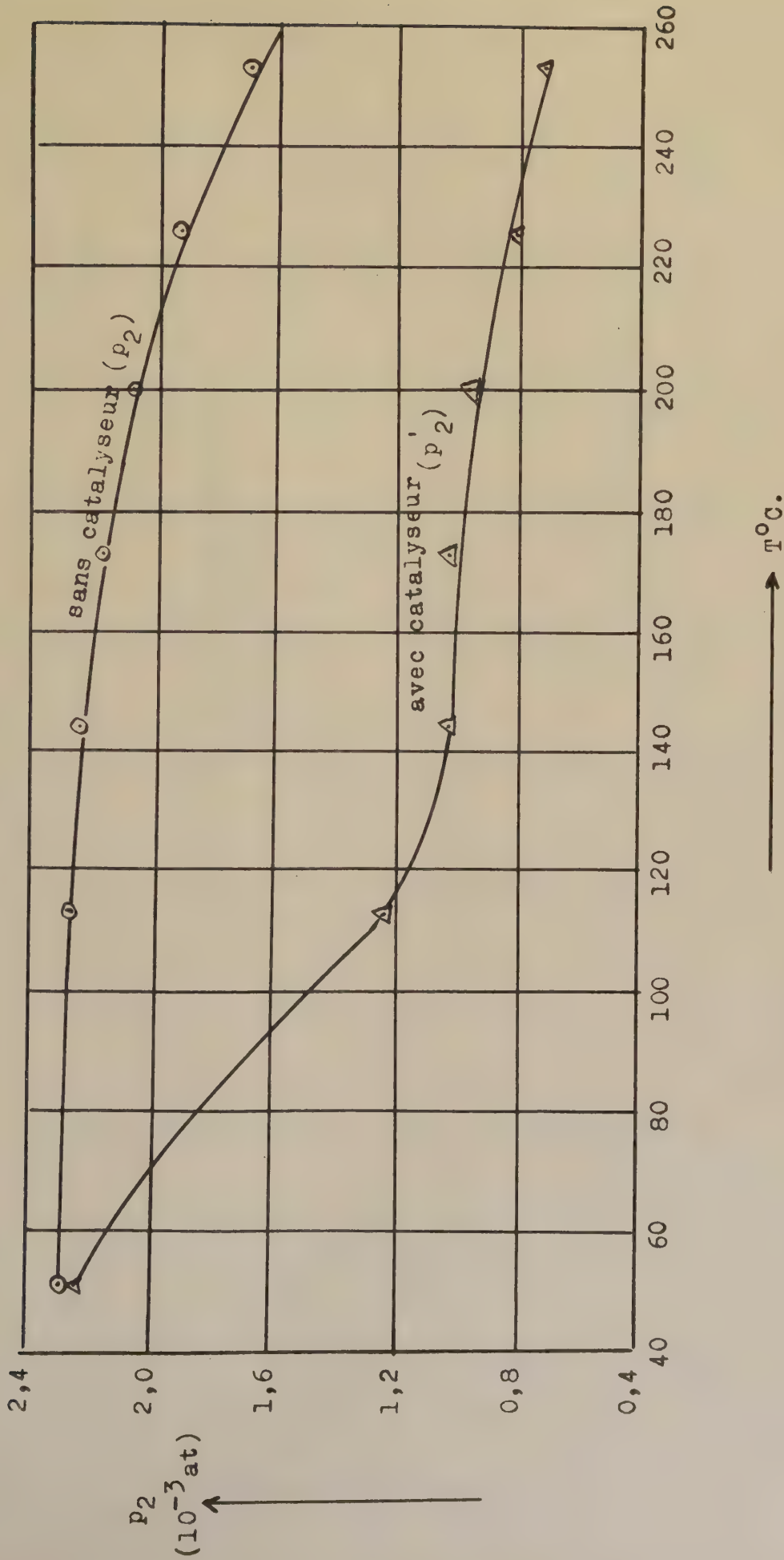
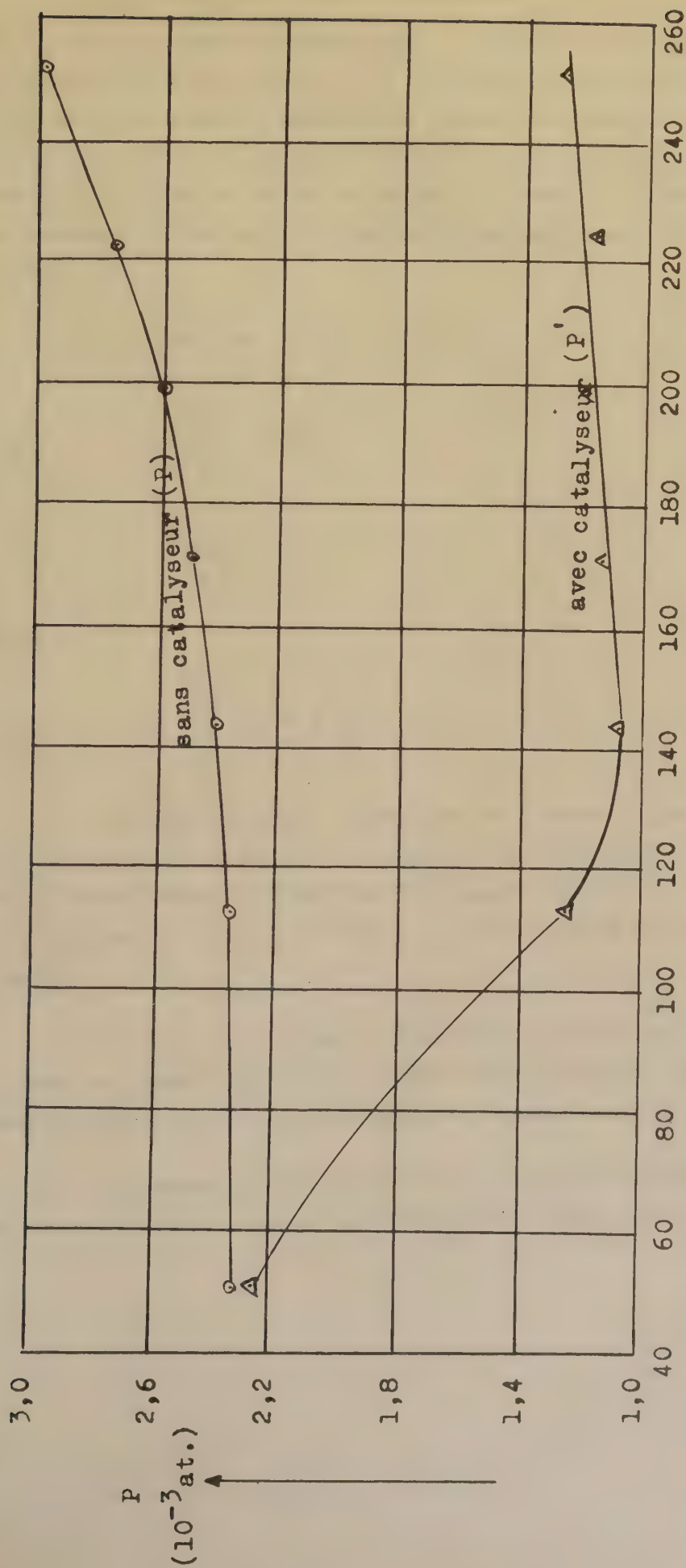


Figure 21

Evolution de la pression partielle de méthane de la phase gazeuse en absence (p_2) et en présence d'un catalyseur (p'_2).



$\longrightarrow T^{\circ}\text{C}.$

Figure 22

Évolution de la pression totale de la phase gazeuse en absence(P) et en présence d'un catalyseur (P').

Pour faciliter les comparaisons, cette détermination a été faite pour le carbone comme pour l'hydrogène en pression de méthane correspondant. La courbe 3 de la figure 23 indique que la concentration en hydrogène du catalyseur reste constante à partir de 140°C. Celle du carbone (courbe 4) croît avec la température de telle sorte qu'il y a de moins en moins d'atomes d'hydrogène pour un atome de carbone. Cette conclusion confirme celle des auteurs précédemment cités.

De l'équation (29), on tire :

$$(32) \quad \frac{p'_1}{p_1} = \frac{P'}{P}$$

$$\frac{p'_2}{p_2} = \frac{P'}{P}$$

d'où

$$(33) \quad \frac{p'_1}{p_1} = \frac{p'_2}{p_2} = \frac{P'}{P} = k$$

Ce facteur k ne dépend que de l'adsorption des gaz sur le catalyseur; c'est un coefficient qui renseigne sur l'importance de cette adsorption. L'équation (32) montre qu'il est le même pour l'hydrogène et pour le méthane et par conséquent pour la pression totale.

Ce fait est aisément concevable lorsqu'on admet que le catalyseur ne change pas l'équilibre d'une réaction, mais qu'il intervient dans la cinétique de la réaction en augmentant la vitesse de celle-ci.

L'examen du tableau XX où se trouvent résumées les différentes valeurs de k pour les essais effectués révèle deux faits :

.../...



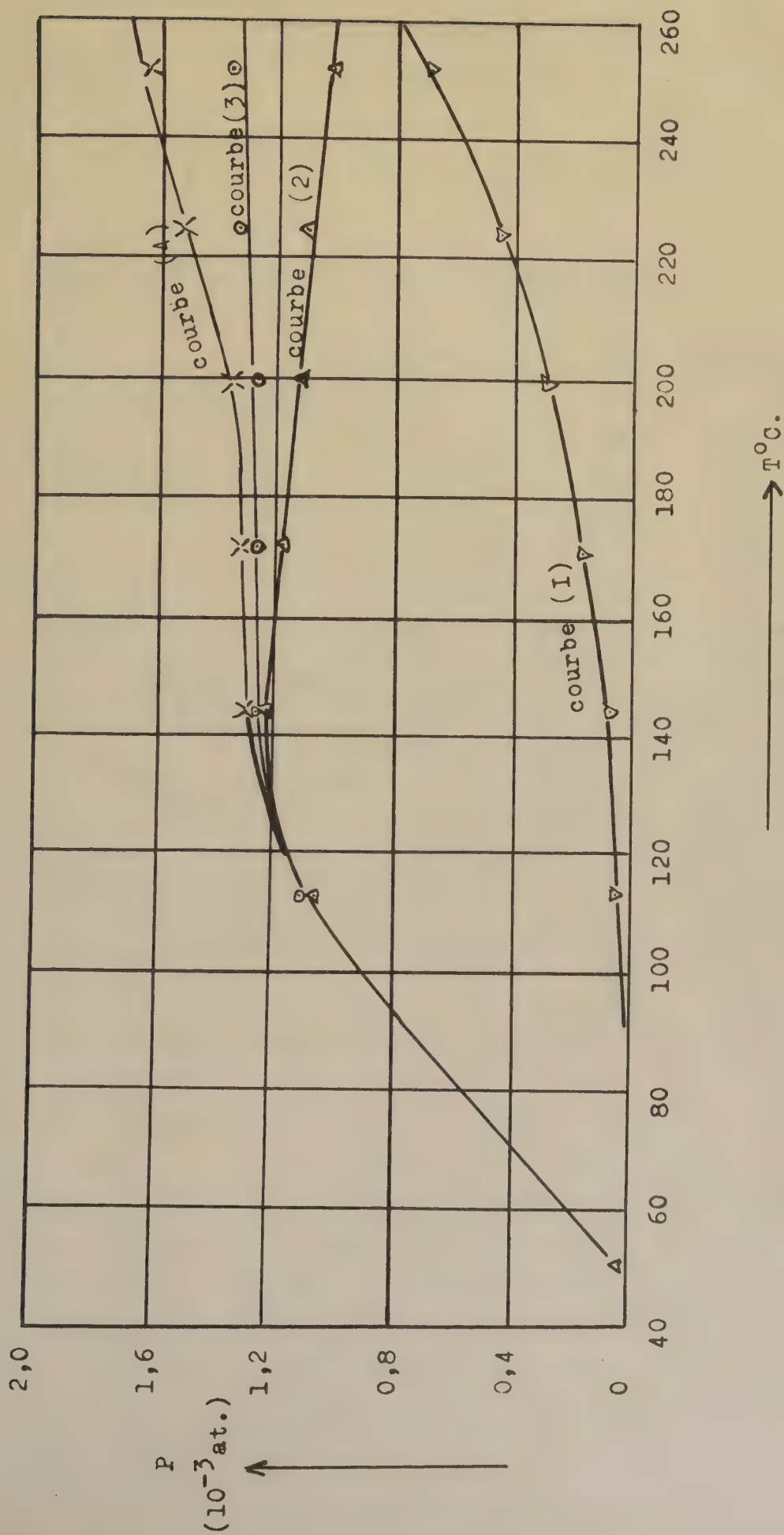


Figure 23

Evolution de la phase adsorbée

- courbe(1): pression partielle d'hydrogène
- courbe(2): pression partielle de méthane
- courbe(3): condensation en hydrogène de l'adsorbat exprimée en pression de méthane
- courbe(4): condensation en carbone de l'adsorbat exprimée en pression de méthane

TABLEAU XX
Valeurs de k

	T°	P	P'	k
	°C°	10 ⁻³	atmosphères	
avant oxydation	112	2,347	1,250	0,53
	143	2,382	1,086	0,46
	171	2,462	1,148	0,46
	199	2,575	1,194	0,46
	225	2,728	1,181	0,43
	252	2,956	1,276	0,43
après une première oxydation	287	3,179	<u>P''</u> 1,789	0,56
après une deuxième oxydation	250	2,940	<u>P'''</u> 1,844	0,62
	292	2,710	1,668	0,61
après une troisième oxydation			<u>P''''</u>	
	206	2,775	2,581	0,93
	250	3,106	2,927	0,94
	140	2,504	2,300	0,92

1) Dans les expériences faites avant oxydation - expériences les plus précises - k diminue lorsque la température augmente; par conséquent l'adsorption est plus importante à des températures plus élevées.

Ainsi donc non seulement dans la phase adsorbée, le coefficient x des radicaux CH_x tend à diminuer avec une température plus élevée, mais encore le nombre de ces radicaux s'accroît sur la surface.

2) A température identique, k dépend du degré d'oxydation du catalyseur ou de sa capacité d'adsorption ou encore du nombre de ses plages ou centres actifs. La comparaison des différentes séries d'expériences avant et après une ou plusieurs oxydations montre qu'à $250^{\circ}C$ par exemple, toute sa capacité d'adsorption se trouve réduite à la 2^e oxydation de 35% et à la 3^e oxydation de 90 % environ comme le montre le tableau XXI.

TABEAU N° XXI

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	T ^o C	P	P'	P-P'	Différence corrigée	%
Avant oxydation	252	2,956	1,276	1.680		
Après une 2 ^e oxydation	250	2,940	1,844	1,096	0,587	35
Après une 3 ^e oxydation	250	2,775	2,581	0,194	1,502	89,4

Les différences $P-P'$ de la colonne (4) représentent les phases adsorbées à $250^{\circ}C$ environ avant et après oxydation; les différences entre ces adsorbats ramenées à une même pression ($P=2,956$) sont indiquées dans la colonne (5). Ce sont donc les parties de la surface adsorbante qui ont été oxydées; en calculant le pourcentage par rapport au premier adsorbat ($P-P'=1,680$) on obtient les chiffres indiqués dans la colonne (6) .

Chapitre III

Mécanisme de la dissociation du méthane en présence
d'un catalyseur.

Si le catalyseur n'intervient pas dans l'équilibre de la dissociation du méthane, joue-t-il un rôle du point de vue cinétique ? Certes, bien des auteurs ont constaté qu'il est même impossible d'atteindre cet équilibre en l'absence de toute masse de contact (⁴²). Dans notre cas quelques remarques s'imposent : Le carbone ne se dépose pas sur les parois de l'ampoule, aucune trace n'est visible; il doit donc se déposer sur le catalyseur.

Ce carbone déposé a une certaine influence sur l'équilibre de la dissociation comme le montre la série des expériences relatées dans le tableau XXII. Entre chaque essais, le catalyseur est complètement désorbé à 170°C jusqu'à ce qu'en aval de la pompe, la pression dans l'enceinte à volume constant n'augmente plus (cf. première partie). Cette désorption provoque une décomposition complète du méthane adsorbé; le catalyseur se couvre ainsi de carbone; son pouvoir adsorbant diminue (cf. deuxième partie) et en même temps on constate que cet excédent de carbone déplace l'équilibre vers la formation de méthane.

TABLEAU XXII

Composition de la phase gazeuse en
présence de carbone.

T° 170°C		Catalyseur Cl 39: 2g.	
Essais	P _o	H ₂	CH ₄
N°	10 ⁻³ at	%	%
505	2,480	11,4	88,6
507	2,476	8,0	92,0
509	2,496	6,2	93,8
511	2,484	4,4	95,6

La composition prévue dans le cas d'une dissociation en l'absence de toute masse de contact est de 11 % H_2 et 89 % CH_4 calculé dans les mêmes conditions de température et de pression.

L'évolution de la composition de la phase gazeuse varie rapidement lorsqu'on monte d'un palier de température au prochain, en suivant sensiblement celle de l'état d'équilibre. La figure 24 donne le pourcentage de l'hydrogène en montant la température de 225°C. La courbe expérimentale se situe en dessous de la courbe théorique d'équilibre. La diffusion des gaz de l'ampoule de catalys dans l'appareil d'analyse thermique n'est pas instantanée, aussi une partie de la différence entre les deux courbes représente-t-elle en quelque sorte un retard dans l'analyse. Cette différence est de 1 % environ. Pratiquement lorsqu'on arrive à la température du palier, il faut de 15 à 20 minutes pour atteindre l'équilibre. On peut conclure que malgré ce retard, la dissociation est relativement rapide puisque la montée a lieu en 65 minutes. Par contre, dans les expériences cinétiques relatées dans la 2^e partie, l'apparition de l'hydrogène est très lente et n'a lieu qu'après une adsorption presque totale du méthane sur le catalyseur. Cette différence s'explique aisément, lorsqu'on admet que l'adsorption facilite la dissociation.

L'examen des pressions partielles d'hydrogène et de méthane au cours de la montée de température et durant le palier révèle deux mécanismes différents (cf. figure 25).

a) En premier lieu il y a dissociation du méthane adsorbé durant la montée de température. La pression totale croît en même temps et à peu près de la même quantité que la pression partielle d'hydrogène de la phase gazeuse tandis que la pression partielle de méthane reste inchangée. La réaction de dissociation se fait donc aux dépens de la phase adsorbée et non de la phase gazeuse; dans ce dernier cas, en effet, la pression partielle de méthane aurait dû décroître. Ceci implique le processus suivant :

../...

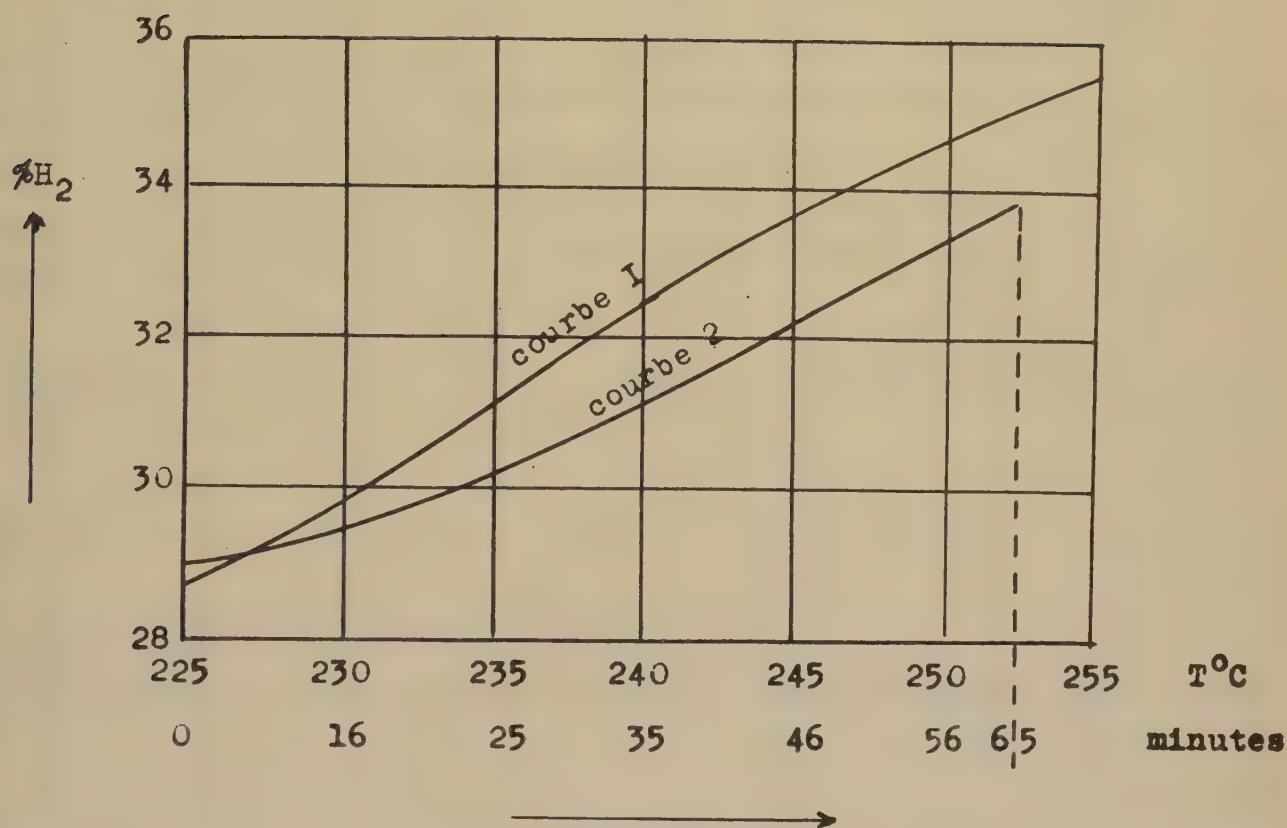


FIGURE 24

Evolution de la composition de la phase gazeuse au cours de la montée de température de 225°C à 252°C.

courbe 1: composition théorique de la phase gazeuse à l'équilibre.

courbe 2: composition expérimentale en présence d'un catalyseur.

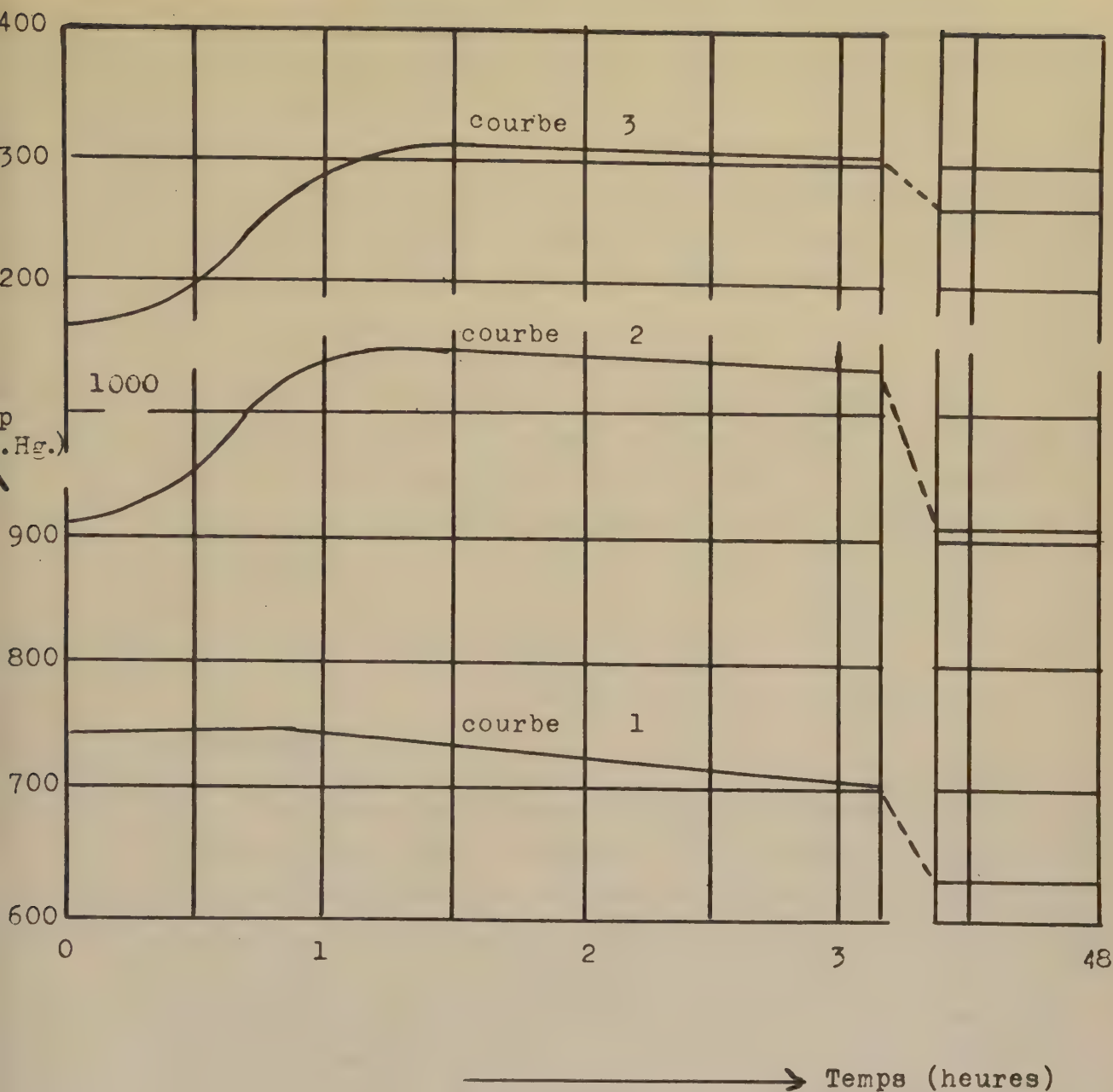


Figure 25

Evolution des pressions totales et partielles d'hydrogène et de méthane de la phase gazeuse au cours d'une montée de température de 225°C.-252°C; et d'un palier de température à 252°C.

- courbe 1 : pression partielle de méthane
- courbe 2 : pression totale
- courbe 3 : pression partielle d'hydrogène

adsorption des réactifs (méthane), dissociation du méthane en phase adsorbée, désorption des produits gazeux de réaction (hydrogène) .

b) Une adsorption de la phase gazeuse a lieu une fois la dissociation du méthane terminée. Elle est très lente, de plus la composition de la phase gazeuse ne varie pas.

Ainsi le dépouillement cinétique montre bien l'aspect catalytique de la réaction de dissociation et le rôle des adsorptions des réactifs et des produits de réaction. Ce sont donc les vitesses d'adsorption des réactifs (hydrogène et méthane) qui doivent déterminer en dynamique la vitesse de la réaction de dissociation.

CONCLUSION.

L'étude de la dissociation du méthane en absence et en présence d'une masse de contact révèle qu'entre le carbone et le métal du catalyseur, il n'existe pas de liaison impliquant une variation d'énergie comparable à celle de la formation d'un carbure compact. Les masses de contact au nickel servant à la synthèse Fischer sont de véritables catalyseurs. Le mécanisme de la formation des hydrocarbures doit faire appel à des phénomènes d'adsorption tels que nous les avons mis en évidence. Ce sont les molécules adsorbées à la surface active du catalyseur qui sont responsables de la synthèse.

RESUME ET CONCLUSIONS

Les travaux dont ce mémoire a fait l'objet s'insèrent dans l'ensemble des études actuelles sur le mécanisme de l'adsorption et de la catalyse.

Dans l'introduction, on a souligné toute l'importance industrielle que l'adsorption des gaz et la catalyse en phase gazeuse ont acquis récemment dans la chimie moderne.

Les résultats obtenus jusqu'à présent ont montré la grande complexité des phénomènes qui ont lieu à l'interface solide-gaz ; il est donc nécessaire d'employer des techniques particulièrement bien appropriées, comme celles qui ont été utilisées dans ce mémoire : études à faible pression et analyse simultanée de la phase gazeuse par conductibilité thermique. Grâce aux appareils d'absorption dans le domaine de l'infra-rouge et au spectromètre de masse, ces investigations pourront être approfondies. En effet, ce n'est que par la conjugaison des méthodes physiques modernes, que l'étude de l'interface solide-gaz avancera.

Dans le cadre de ce mémoire, plusieurs problèmes intéressant l'adsorption, ont été abordés. La spécificité des gaz vis-à-vis des masses de contact a été précisée par le résultat cinétique obtenu dans le cas de l'hydrogène et du méthane; ces essais complètent les données indiquées par de nombreux auteurs, qui n'ont la plupart utilisé que des méthodes statiques.

L'hétérogénéité de la surface a été mise en évidence pour l'hydrogène et le méthane par des méthodes simples et souvent originales; les hypothèses émises antérieurement se trouvent vérifiées.

Les concurrences d'adsorption entre deux ou plusieurs gaz sont importantes comme le montre le chapitre qui leur est consacré; dans ce domaine, le champ des recherches reste largement ouvert.

La liaison entre l'activité d'un catalyseur et les études d'adsorption, est souvent difficile à établir; les résultats obtenus ne sont qu'un début et il reste de nombreux travaux à effectuer pour déterminer de façon quantitative ces rapports.

Enfin, l'étude de la dissociation du méthane montre, résumée dans un cas concret, les phénomènes d'adsorption et de catalyse. Grâce aux techniques employées, il est possible d'analyser les différents phénomènes qui ont lieu à la surface du catalyseur et il est possible dans une certaine mesure d'extrapoler les résultats dans le domaine de la synthèse Fischer.

Ce n'est là naturellement qu'un modeste apport parmi les nombreuses recherches actuelles dans ce domaine.

Bibliographie

- (1) GOEPFERT - Thèse Lyon, 1947.
- (2) FARKAS et MELVILLE - Experimental Methods in Gas reactions. Mc Millan and Co. London, 1939.
- (3) BRUNAUER - The adsorption of gases and vapors. Vol. 1, Princeton, New-Yersey, 1943.
- (4) EMMETT et BRUNAUER - J. Am. Chem. Soc. 59, 310, 1553 (1937)
- (5) ELEY - Proc. Roy. Soc. A 178, 452 (1941)
- (6) TAYLOR - Advances in Catalysis. Vol. 1, Academie Press Inc. Publishers New-York 1948.
- (7) TAYLOR - J. Phys. Chem. 30, 145 (1926).
- (8) FRANKENBURG - Proc. Roy. Soc. A 108, 105 (1925)
- (9) HASLEY et TAYLOR - J. Am. Chem. Soc. 66, 1827, 1838 (1944).
- (10) ZELDOWITSCH - J. Chem. Phys. 15, 624 (1947)
- (11) SIPS - Acta Physicochim. U.R.S.S. 1, 961 (1934)
- (12) CONSTABLE - J. Chem. Phys. 16, 490 (1948)
- (13) CREMER et SCHWAB - Proc. Roy. Soc. A 108, 355 (1925).
- (14) ROJINSKY et TODES - Z. physik. Chem. A 144, 243 (1929).
- (15) VOLKENSTEIN - Acta Physicochim. U.R.S.S., 21, 519 (1946)
- (16) LEWIS, GILLILAND, CHERTOW et HOFFMAN - J. Phys. Chem. U.R.S.S., 21, 163 (1947).
- (17) IIJIMA - J. Am. Chem. Soc. 72, 1157, 1160, 1193 (1950)
- (18) KUBOKAWA - Ing. Eng. Chem. 42, 1319, 1326 (1950)
- (19) TROESCH - Rev. Phys. Chem. Japan. 12, 1 (1938)
- (20) TROESCH - Rev. Phys. Chem. Japan. 12, 157 (1938)
- (21) LANGMUIR - Proc. Imp. Acad. Tokyo 14, 61 (1938)
- (22) VOLMER - C.R. 228, 1126 (1949)
- (23) FOWLER - J. Chim. Phys. 47, 145 (1950)
- (24) IIJIMA - J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
- (25) PRETTE et GOEPFERT - Z. phys. Chem. 115, 253, (1925)
- (26) CREMER - Proc. Cambridge. Phil. Soc. 31, 260 (1935)
- (27) CORNUAULT - Rev. Phys. Chem. Japan 12, 1, 83, 148 (1938)
- (28) MORIKAWA, BENEDICT, TAYLOR - 13, 1, (1939)
- (29) - C.R. 225, 681, 737 (1947)
- (30) - Z. angew. Chem. 51, 834 (1938)
- (31) - Monatsschr. f. Chemie, 77, 126 (1947)
- (32) - Oester. Chem. Z. 49, 1 (1948)
- (33) - Thèse Lyon 1951.
- (34) - Doklady Akad. Nauk IRSS. 57, 157 (1917)
- (35) - J. Am. Chem. Soc. 57, 592 (1935)

- (²⁹) WRIGHT et TAYLOR - Can.J. Research. 27, 303 (1949)
- (³⁰) TAYLOR et SCHOU-CHU-LIANG - J.Am.Chem.Soc. 69, 1306, 2989 (1947)
- TAYLOR et STROHER - J.Am.Chem.Soc. 56, 586 (1934)
- EMMETT et HARKNESS - J.Am.Chem.Soc. 57, 1631 (1935)
- (³¹) MORIKAWA, BENEDICT, TAYLOR - J.Am.Chem.Soc. 58, 1445 (1936)
- TAYLOR E.H. et TAYLOR H.S. - J.Am.Chem.Soc. 61, 503 (1939)
- KEMBALL et TAYLOR - J.Am.Chem.Soc. 70, 345 (1948)
- (³²) KUMMER, WITT et EMMETT - J.Am.Chem. Soc. 70, 3632 (1948)
- (³³) MICHEL et BERNIER - Bull. Soc.Chim. 341, 199 (1949)
- (³⁴) TRAMBOUZE et PERRIN - C.R. 228, 1015 (1949)
- J. Chim.Phys. 47, 474 (1950)
- TRAMBOUZE - Thèse Lyon 1950
- PERRIN - Thèse Lyon 1949
- (³⁵) TROESCH - C.R. 228, 1013 (1949)
- (³⁶) TROESCH - J.Chim.Phys. 47, 148 (1950)
- (³⁷) TROESCH - J. Chim. Phys. 47, 274 (1950)
- (³⁸) FISCHER et TROPSCH - Brennstoff Chem. 7, 97 (1926)
- Ges. Ab.Kenntnis.Kohle 10, 313 (1932)
- (³⁹) CRAXFORD et RIDEAL - J.Chem.Soc. 1604, (1939)
- CRAXFORD - Trans.Far.Soc., 35, 946 (1939)
- EIDUS - Bull.Acad.Sci.URSS 447 (1946)
- BRANDE et BRUNS - J. Phys.Chem.URSS., 22, 487 (1948)
- (⁴⁰) ELIAN - U.S. Patent, 2.369.548
- ATWELL - U.S. Patent, 2.409.235
- (⁴¹) KÖLBEL et ENGELHARDT - Chem.Ing.Tech. 22, 27 (1950)
- (⁴²) EGLOFF - The reactions of pure hydrocarbons (1937) 37.
- (⁴³) SCHEFFER, DOKKUM et AL. - Rec. Trav. 45, 803 (1926)
- (⁴⁴) SCHMIDT - Z.Anorg. Chem. 216, 85 (1933)
- (⁴⁵) FISCHER et BAHR - Ges.Ab.Kenntnis Kohle, 8, 255 (1929)
- (⁴⁶) GLUUD, OTTO et RITTER - Ber. 62, 2483 (1929)
- GLUUD et SCHRÖNFELDER - Ber. Ges. Kohlentechn. 3, 96 (1931)
- Ber. Ges Kohlentechn. 3, 40 (1931)
- (⁴⁷) HOFMAN et GROLL - Z. anorg. Chem. 191, 414 (1931)
- (⁴⁸) TUTIYA - Bull. Inst. Phys. Chem. Research Tokyo 10, 556, 951 (1930)
- (⁴⁹) BAHR et JESSEN - Ber., 66, 1238 (1933)
- (⁵⁰) SCHEUERMAN - Angew.Chem. 60, 211 (1948)

- (51) BAHR et JESSEN - Ber. 63, 2226 (1930)
- (52) HOFER et PEEBLES - J. Am. Chem. Soc. 69, 893, 2497 (1947)
- (53) WELLER, HOFER et ANDERSON - J. Am. Chem. Soc. 70, 799 (1948)
- (54) BAHR et BAHR - Ber. 61 B, 2177 (1928)
- (55) TEBBOTH - J. Soc. Chem. Ind. 67, 62 (1948)
- (56) JACOBSEN et WESTGREN - Z. Physik. Chem. 20, B, 361 (1933)
- SCHMIDT et OSSWALD - Z. anorg. Chem. 216, 85 (1933)
- LE CLERC et MICHEL - C.R. 208, 1583 (1939)
- LE CLERC et LEFEVRE - C.R. 208, 1650 (1939)
- (57) CRAXFORD - Fuel in Sc. and Pract. 26, 119 (1947)
- (58) KUMMER, DE WITT et EMMETT - J. Am. Chem. Soc. 70, 3632 (1948)
- (59) PRETTRE, EICHNER et PERRIN - C.R. 26, 119 (1947)
- (60) PERRIN - Thèse Lyon, 1949
- (61) BRÖTZ - Angew. Chem. 61, 387 (1949)
- (62) Am. Petr. Inst. - Res. Project 44
(tableau ly 1944, révisé 1949)
- (63) KUMMER, BROWNING et EMMETT - J. Chem. Phys. 16, 739 (1948)
- (64) PUDDINGTON - Ind. Eng. Chem. 16, 592 (1944)
- (65) MORIKAWA
- (66) KEMBALL - Proc. Roy. Soc. (London) A 201,
539, 1951.

Table des Matières

	Pages
Introduction.....	1
<u>Première partie</u> - Appareillages et méthodes expérimentales.	4
<u>Deuxième partie</u> - Adsorption activée.....	15
Chapitre I - Etat actuel des travaux.....	16
Chapitre II - Lois cinétiques de l'adsorption activée et leur vérification.....	20
A) Adsorption à volume constant.....	21
B) Désorption à pression constante.....	29
Chapitre III - Applications des lois cinétiques.....	34
A) Spécificité de la surface adsorbante.....	34
B) Hétérogénéité de la surface.....	37
C) Adsorption de méthane en présence de carbone et d'hydrogène.....	47
D) Adsorption activée et activité d'un catalyseur.....	57
<u>Troisième partie</u> - Dissociation du méthane.....	61
Chapitre I - Equilibres de la dissociation du méthane.	65
A) Dissociation du méthane en absence de toute masse de contact.....	65
B) Dissociation du méthane en présence d'un catalyseur au nickel.....	69
C) Comparaison entre la dissociation du méthane en absence et en présence d'un catalyseur.....	74
Chapitre II - Etude des phases gazeuses et adsorbées à l'équilibre.....	80

Chapitre III - Mécanisme de la dissociation du méthane en présence d'un catalyseur.....	88
<u>Résumé et conclusions</u>	93
<u>Bibliographie</u>	95
<u>Table des matières</u>	98

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

CONTRIBUTION A UNE GENERALISATION DES EQUATIONS
D'ADSORPTION MULTIMOLECULAIRE DE BRUNAUER,
EMMETT ET TELLER ET DE HUTTIG.

Vu :

Les membres du jury,

M. PRETTRE

J. COLONGE

R. PARIS

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 21 décembre 1951

Le Recteur

A. ALLIX

